



Manuel Socorro Teixeira Pereira Modelação cinética da conversão do furfural utilizando catalisadores multifuncionais



Manuel Socorro Teixeira Pereira Modelação cinética da conversão do furfural utilizando catalisadores multifuncionais

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Anabela Tavares Aguiar Valente, Investigadora Auxiliar do CICECO do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e coorientação do Professor Doutor Carlos Manuel Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro de:

FCT, FEDER e CICECO (Ref. FCT UID /CTM /50011/2013)

Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos e amigos.

O júri

Presidente

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora Auxiliar do departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor José Eduardo dos Santos Félix Castanheiro

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Évora

Doutora Anabela Tavares Aguiar Valente

Investigadora Auxiliar do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

À minha orientadora, Doutora Anabela Aguiar Valente, pela disponibilidade que sempre teve, pelos conhecimentos transmitidos e principalmente pela paciência e simpatia com que sempre me recebeu.

Ao meu coorientador Professor Carlos Manuel Silva e à Doutora Ana Luísa Magalhães, um muito obrigado, pela paciência, pelo apoio e pelos conhecimentos transmitidos.

Agradeço ao Doutor Sérgio Lima, do grupo do Professor Atsushi Urakawa (*Institute of Chemical Research of Catalonia*, ICIQ), pela colaboração na síntese e caracterização dos materiais catalíticos. Agradeço à Doutora Margarida M. Antunes (CICECO), pela colaboração nos testes catalíticos e caracterização dos catalisadores.

Aos meus pais, Lourenço Pereira e Maria Nazaré Teixeira Pereira, aos meus irmãos e todos os restantes familiares, um agradecimento especial por sempre acreditarem em mim.

À minha namorada Samira Ramos, pela motivação, afeto e carinho.

Aos meus colegas de curso Arany Rocha, Helga Correia, Jacinto veiga, Cristiano Júnior e aos meus amigos Narciso Gomes, Francisco Silveira, Janiza Silva e Deizy Veiga, pelo apoio e companheirismo durante toda esta caminhada.

Pelo apoio financeiro, agradeço às entidades FCT, FEDER e CICECO (projeto CICECO-Aveiro Institute of Materials (Ref. FCT UID /CTM /50011/2013), financiado por FCT/MEC e quando aplicável FEDER (PT2020 Partnership Agreement)).

Palavras-chave

biomassa, furfural, redução catalítica, catálise ácida, catalisadores multifuncionais

Resumo

A utilização da biomassa como fonte de matéria-prima renovável para a obtenção de biocombustíveis e produtos de consumo pode reduzir os riscos geopolíticos e de segurança energética. As hemiceluloses – um dos principais componentes da biomassa vegetal - são convertidas industrialmente em furfural (Fur) que tem uma vasta gama de aplicações, sendo, por isso, considerado um dos compostos químicos renováveis de base mais importantes para biorefinarias. Este trabalho está relacionado com a valorização química do Fur, inserindo-se no conceito da Biorefinaria e nos objetivos de investigação do laboratório associado CICECO.

Foi investigada a conversão catalítica do Fur em determinados bio-produtos de interesse para diversos setores da indústria química. Em particular, alquilfurfuril éteres, ésteres alquil-4-oxopentanoato, 5-metil-2-furanonas, ácido levulínico e gama-valerolactona são importantes para a produção de bio-aditivos para combustíveis, bio-polímeros, agroquímicos, aromas e fragrâncias, solventes, etc. A conversão do Fur nos bio-produtos envolve mecanismos reacionais complexos e requer o uso de catalisadores ácidos e de redução. A realização das múltiplas etapas num único reator é importante em termos de intensificação de processos.

Neste trabalho, investigou-se a conversão do Fur em bio-produtos, num reator descontínuo fechado, a 120 °C, utilizando catalisadores multifuncionais nanocristalinos do tipo zeólito beta contendo centros ativos de zircónio (Zr) e alumínio (Al). Com base numa revisão bibliográfica, propuseram-se dois modelos cinéticos pseudo-homogéneos para a conversão do Fur. Os modelos foram testados por ajuste das equações diferenciais ordinárias, representativas dos balanços às espécies reativas num reator descontínuo isotérmico, aos resultados experimentais de concentração versus tempo do Fur e cada um dos bio-produtos. Os estudos cinéticos foram combinados com os de caracterização dos catalisadores no estudo da influência das propriedades dos materiais nos diferentes passos do mecanismo global. Os centros ácidos de Al e Zr promoveram as reações ácidas e os de Zr eram essenciais para os passos de redução. No geral, as constantes cinéticas aparentes relativas às reações ácidas desejadas aumentaram com a razão Al/Zr dos catalisadores, e as dos passos de redução aumentaram com a diminuição da razão Si/Zr. O aumento da razão Al/Zr simultaneamente promoveu as reações indesejadas, diminuindo o rendimento total dos bio-produtos.

Keywords

biomass, furfural, catalytic reduction, acid catalysis, multifunctional catalysts

Abstract

The use of biomass as renewable source for the production of bio-derived liquid fuels, useful chemicals and materials may reduce geopolitical risks and energy safety issues. Hemicelluloses – one of the major components of vegetable biomass – are industrially converted to furfural (Fur), which is considered one of the most important renewable platform (building block) chemicals. The present work deals with the valorisation of Fur, compatible with a biorefinery concept and within the research objectives of the Associated Laboratory CICECO.

Fur was converted to bio-products which have important applications for different sectors of the chemical industry. In particular, alkyl furfuryl ethers (FEs), levulinate esters (LEs), angelica lactones (AnLs), levulinic acid (LA) and gamma-valerolactone (GVL) are important for producing renewable fuel additives, polymers, solvents, agrochemicals, aromas and flavours, etc. The conversion of Fur to the desired bio-products occurs via complex multistep catalytic routes involving acid and reduction reactions. Carrying out the multiple reactions in one-pot is important in terms of process intensification.

The conversion of Fur to bio-products was investigated using heterogeneous multifunctional catalysts of the type zeolite beta possessing zirconium (Zr) and aluminium (Al) active sites, in a closed batch at 120 °C. Based on a literature search, two pseudo-homogeneous kinetic models are proposed for the one-pot Fur conversion. The models were tested by fitting the experimental data - furfural and bio.-products concentration versus time - to the ordinary differential equations representing the molar balance on the reactive species. The kinetic studies, together with characterisation data led to insights into the influence of material properties on each step of the overall reaction system. The Al- and Zr-sites promoted the acid-catalysed steps, whereas the Zr-sites were essential for the reduction steps. In general, the apparent rate constants of the acid-catalysed steps increased with the ratio Al/Zr, and those of the reduction steps increased with decreasing ratio Si/Zr. Increasing the ratio Al/Zr simultaneously favoured side-reactions, leading to lower bio-products total yield.

Índice geral

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento do trabalho	1
1.2. Biomassa vegetal como fonte de matéria-prima renovável	3
1.3. Composição da matéria lenhocelulósica	5
1.4. Processos de conversão da biomassa vegetal.....	6
1.5. Valorização química do furfural	9
1.6. Sistemas catalíticos investigados para a conversão do Fur em bio-produtos	12
1.7. Catalisadores do tipo zeólito beta para reações relacionadas com a conversão da biomassa	19
2. Resultados em análise	23
2.1. Características dos catalisadores investigados.....	23
2.2. Testes catalíticos	26
3. Modelos cinéticos desenvolvidos.....	27
4. Análise e discussão de resultados.....	33
4.1. Propostas mecanísticas e estudos de modelação cinética	33
4.2. Influência das propriedades dos materiais na reação global	41
4.3. Estabilidade catalítica	44
5. Sinopse global e perspectivas de trabalhos futuros.....	47
6. Bibliografia.....	51
7. Anexos.....	57
7.1. Anexo A: Métodos de caracterização e análise dos catalisadores.....	57
7.2. Anexo B: Programação em MatLab para a modelação cinética	58

Índice de figuras

Figura 1. Representação simplificada do ciclo de CO ₂ na produção e conversão da biomassa vegetal.....	3
Figura 2. Componentes da matéria lenhocelulósica.	6
Figura 3. Processos de conversão da biomassa	7
Figura 4. Representação simplificada de um possível conceito de biorrefinaria. de	9
Figura 5. Vias de valorização química do furfural.	10
Figura 6. Representação simplificada da conversão do Fur em GVL e outros produtos bio-derivados.....	11
Figura 7. Representação simplificada de uma reação de redução MPV.	13
Figura 8. Mecanismo reacional da conversão de LA em GVL.	14
Figura 9. Mecanismo reacional da redução do ML em 4-HPs seguida de lactonização em GVL.	22
Figura 10. Espectro RMN MAS ²⁷ Al para H-beta e materiais derivados.	26
Figura 11. Proposta mecanística M-1	28
Figura 12. Proposta mecanística M-2.....	28
Figura 13. Suporte bibliográfico para os mecanismos globais propostos	29
Figura 14. Rendimento total de bio-produtos em função da conversão do Fur..	34
Figura 15. Conversão do Fur e rendimento de bio-produtos, na presença de (Zr) _{SSIE} -beta e (ZrAl) _{SSIE} -beta ao longo do tempo reacional.....	36
Figura 16. Conversão do Fur e rendimento de bio-produtos, na presença de (Zr) _{SSIE} -beta e (ZrAl) _{SSIE} -beta ao longo do tempo reacional.....	39
Figura 17. Constantes cinéticas aparentes correspondentes aos passos de redução das propostas M-1 e M-2.	41
Figura 18. Constantes cinéticas aparentes correspondentes às reações (k_2 e k_3) para os modelos propostos M-1 e M-2.....	42
Figura 19. Constantes cinéticas aparente correspondentes às reações ácidas (k_4 , k_5 , k_6 e k_7) para os modelos propostos M-1 e M-2.	42
Figura 20. Relações entre k_i 's dos passos envolvendo redução e dos passos envolvendo reações de natureza ácida, para os modelos M-1 e M-2.....	43
Figura 21. Conversão do Fur e rendimento de bio-produtos para sete <i>batch</i> consecutivos.....	45

Índice de tabelas

Tabela 1. Comparação entre os combustíveis de primeira e segunda geração e combustíveis derivados da refinaria de petróleo.	4
Tabela 2. Produção mundial de Fur e seus derivados em 2001.....	10
Tabela 3. Resumo de resultados da literatura (em termos de conversão (X) e rendimento em GVL (η)) para a conversão catalítica de diferentes substratos em GVL, em meio álcool	15
Tabela 4. Quantidade de precursores de Zr e/ou Al usados na preparação dos catalisadores e propriedades texturais dos catalisadores preparados.	24
Tabela 5. Composições dos catalisadores preparados.	24
Tabela 6. Constantes cinéticas obtidas para proposta mecanística M-1 e os respetivos erros associados com intervalo de confiança de 90%	37
Tabela 7. Constantes cinéticas aparentes obtidas para proposta mecanística M-2 e os respetivos erros associados com intervalo de confiança de 90%.	40
Tabela 8. Composição dos catalisadores antes e depois da reação.....	45

Lista de abreviaturas e símbolos

2BL	Levulinato de 2-butilo
2BMF	2-butilfurfuril éter
2BuOH	2-butanol
2MF	2-metilfurano
4HPs	4-hidroxipentonoatos
AnLs	Mistura dos isómeros 5-metil-2(3H)-furanona e 2-metil-2(5H)-furanona
deAl	Desaluminação
DMF	Dimetilfurano
EL	Levulinato de etilo
FA	Álcool furfurílico
FEs	Alquilfurfuril éteres
Fur	Furfural
GC	Cromatografia gasosa
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espetrometria de massa
GVL	Gamma-valerolactona (4,5-dihidro-5-metil-2(3H)-furanona)
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
LA	Ácido levulínico
LEs	Ésteres levulinato
ML	Levulinato de metilo
MPV	Meerwein-Ponndorf-Verley
MPVO	Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer
MTHF	Metiltetrahidrofurano
PTFE	Politetrafluoroetileno
RMN	Espetroscopia de ressonância magnética nuclear
SSIE	Permuta iónica em fase sólido
THF	Tetra-hidrofurano
α -AnL	5-metil-2(3H)-furanona
β -AnL	2-metil-2(5H)-furanona
γ -HVA	Ácido hidroxipentóico

1. Introdução

A civilização moderna tem forte dependência de fontes de matéria-prima não renováveis como o petróleo para a produção de combustíveis para transportes e produtos de consumo. Esta dependência apresenta problemas de sustentabilidade e de segurança energética devido às reservas finitas e poluidoras dos combustíveis fósseis e ao aquecimento global do planeta (emissões de CO₂ antropogénico).^{1,2} O uso de fontes de matéria-prima renováveis é considerado como parte da solução para um futuro mais sustentável.³ As energias renováveis provêm de fontes não fósseis como, a energia solar, eólica ou hídrica, energia química na forma de biomassa ou biogás, fontes geotérmicas, etc.^{4,5} Destas, a biomassa é uma fonte de carbono essencial para produzir biocombustíveis e outros bio-produtos. A biomassa, de acordo com a Diretiva 2001/77/CE, artigo 2º-b é definida como a fração biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da silvicultura e das indústrias conexas, bem como a fração biodegradável de resíduos industriais e urbanos.⁴

1.1. Enquadramento do trabalho

O presente trabalho tem como temática a transformação e valorização química da biomassa vegetal utilizando catalisadores heterogéneos. Idealmente, na transformação da biomassa vegetal não há emissão de gases de efeito de estufa porque o CO₂ libertado no seu processo de conversão é reciclado por vias fotossintéticas. Entre as formas de biomassa vegetal mais conhecidas encontram-se a madeira (fonte de matéria lenhocelulósica), o girassol (fonte de óleos vegetais), os cereais e a cana-de-açúcar (fonte de carboidratos) e resíduos agrícolas. Neste trabalho, o foco principal está na matéria lenhocelulósica, fonte esta que não compete com o setor alimentar.²

Os processos e equipamentos utilizados para a conversão da biomassa em energia térmica e/ou química são partes integrantes de uma biorrefinaria.⁶ O conceito de biorrefinaria é amplo por sua própria definição e abrangente no seu potencial industrial e económico. É semelhante a uma refinaria de petróleo no que concerne à conversão de múltiplos produtos químicos (produtos bio derivados *versus* petroquímicos).⁶ Os desafios

apresentados pela valorização química da biomassa vegetal diferem bastante dos apresentados pela conversão dos combustíveis fósseis, uma vez que a biomassa é constituída por moléculas muito funcionalizadas (grupos funcionais contendo oxigénio), sendo necessário reações químicas como, por exemplo, desidratação para reduzir a polaridade e/ou grau funcionalização das mesmas.⁷

A produção de químicos de forma sustentável passa pela utilização de catalisadores, preferencialmente heterogéneos, que permitam converter eficientemente os reagentes nos produtos desejados, contribuindo para a melhor eficiência energética dos processos. Cerca de 90% dos processos químicos atuais, em especial para a produção de especialidades químicas, são catalíticos.^{8,9} Um catalisador é uma substância ou material, presente em pequena quantidade relativamente ao reagente limitante e estranha à estequiometria da reação, que atua numa reação ou processo químico alterando a sua velocidade, seguindo-se um mecanismo reacional diferente que envolve menor energia de ativação.¹⁰ Um catalisador heterogéneo é um material que quando adicionado ao reagente encontra-se numa fase diferente e a reação química ocorre na superfície (interna e/ou externa) do catalisador (mais concretamente, nos centros ativos); os catalisadores homogéneos diferem dos heterogéneos nestes aspetos porque encontram-se na mesma fase que o reagente (fase homogénea) e não ocorrem fenómenos de adsorção.¹¹ O uso de catalisadores nas biorrefinarias é importante para a eficiência das reações químicas.^{9,11}

Neste trabalho, estudou-se a conversão catalítica do furfural (Fur) em produtos de interesse para diferentes setores da indústria química. O Fur é um composto químico de base (“*platform chemical*”) produzido industrialmente a partir de biomassa vegetal rica em hemiceluloses.²⁹ O Fur pode ser convertido em bio-produtos como, por exemplo, éteres furânicos (FEs), ésteres levulinato (LEs), α -angélica lactona (α -AnL), β -angélica lactona (β -AnL), ácido levulínico (LA) e γ -valerolactona (GVL).¹² O GVL, por exemplo, pode ser utilizado como solvente para o processamento da biomassa, como aditivo para combustíveis, ou intermediário para sintetizar polímeros renováveis, alcenos líquidos, etc.¹² Os mecanismos reacionais de conversão do Fur em bio-produtos são complexos, envolvendo várias reações de natureza ácida e de redução. A realização de vários passos de síntese num reator, na presença de um catalisador multifuncional é interessante do ponto de vista da integração de processos, evitando-se, assim, múltiplos estágios de síntese com catalisadores monofuncionais. O presente trabalho incide no estudo de catalisadores

multifuncionais cristalinos, nomeadamente aluminossilicatos do tipo zeólito beta contendo zircónio, para a conversão do Fur em bio-produtos, em meio álcool, num reator descontínuo. Com base num estudo sistemático dos desempenhos catalíticos, foram propostos mecanismos reacionais e desenvolveram-se modelos cinéticos para descrever o sistema reacional integrado.

1.2. Biomassa vegetal como fonte de matéria-prima renovável

Presentemente, os combustíveis fósseis servem a maioria das necessidades energéticas da sociedade. No entanto, a queima de combustíveis fósseis é responsável por $\frac{3}{4}$ das emissões de CO_2 antropogénico¹, um dos principais gases de efeito de estufa que contribui para o aquecimento global.^{13,14} A Figura 1 representa de forma simplificada como a utilização de biomassa vegetal como fonte de matéria-prima renovável para a indústria química pode fazer parte da solução para este problema.¹⁵

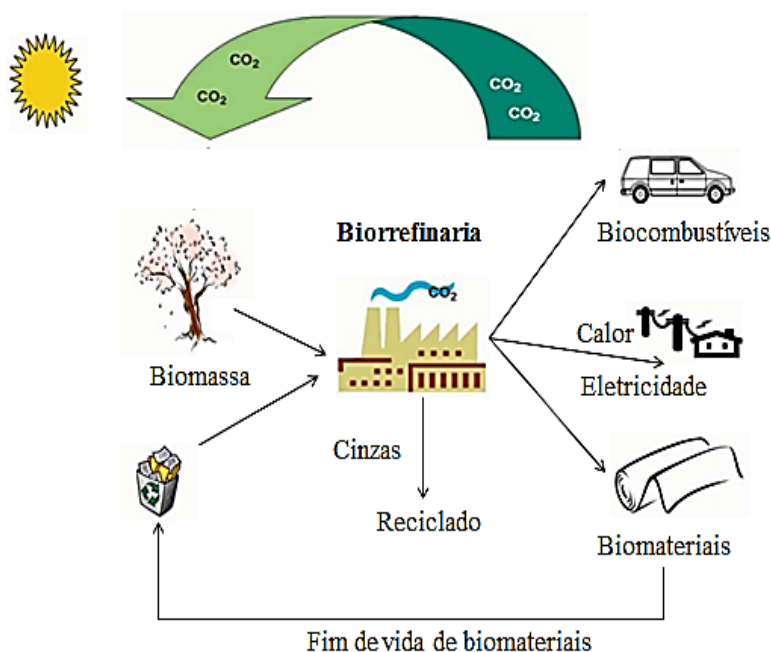


Figura 1. Representação simplificada do ciclo de CO_2 na produção e conversão da biomassa vegetal. (Ragauskas *et al.*¹⁴)

¹ **Emissões antropogénicas** – Emissões resultantes da atividade humana, diferente das que ocorrem em ambientes naturais, sem influência humana.

Depois de muitos estudos efetuados nas últimas décadas sobre a composição e propriedades da biomassa, surgem algumas preocupações relativamente ao uso da mesma como a desflorestação e a energia despendida no seu processo de conversão, apesar dos referidos aspetos positivos sobre a sua utilização.^{1,2,16,17} Por outro lado, a escolha do tipo de biomassa é importante para evitar efeitos adversos na cadeia alimentar; este aspeto é particularmente importante no que respeita à produção em larga escala de biocombustíveis.¹⁷ Um biocombustível é todo o combustível derivado de fonte orgânica e não fóssil (plantas e óleos vegetais), como por exemplo bio-etanol e biodiesel.¹⁷ Os biocombustíveis mais comuns incluem o bio-etanol (produzido a partir de biomassa como a cana-de-açúcar e milho), o biodiesel (produzido a partir de óleos vegetais e animais) e o biogás.¹⁸ Os biocombustíveis podem ser classificados por gerações com base no tipo de matéria-prima utilizada.¹⁹ As duas primeiras gerações são as mais investigadas (Tabela 1).

Tabela 1. Comparação entre os combustíveis de primeira e segunda geração e combustíveis derivados da refinaria de petróleo (adaptado de Naik *et al.*²⁰).

	Combustíveis de 1ª Geração	Combustíveis de 2ª Geração	Refinaria de petróleo
Matéria-Prima	Ex. milho, trigo, cana de açúcar, soja	Não alimentar, barato e resíduo de biomassa vegetal abundante (Resíduos agrícola e florestal, biomassa aquática, ervas, etc.)	Petróleo bruto (Crude)
Produtos	Biodiesel, bio-etanol	Óleo de hidrotratamento, bio-óleo, óleo Fischer-Tropsch, etanol lenhocelulósico, butanol e álcoois mistos.	CNG ^a , LPG ^b , gasolina, querosene e carborreatores
Problemas	Matéria-prima limitada (alimento <i>versus</i> combustível)		Esgotamento das reservas de petróleo
	Misturado parcialmente com combustível convencional		Poluição ambiental
			Problemas ecológicos e económicos;
Vantagens/ Benefícios	Amigo do ambiente	Não compete com o setor alimentar	Segurança energética
		Tecnologias avançadas encontram-se em desenvolvimento para reduzir o custo de conversão	

^a CNG=Compressed Natural Gas. ^a LPG=Liquefied Petroleum Gas.

Os biocombustíveis de primeira geração são obtidos a partir de matéria-prima produzida pela agricultura (beterraba, trigo, milho, colza, girassol, cana-de-açúcar) que entram em concorrência com culturas alimentícias.^{19,20,29} Os biocombustíveis de segunda geração têm origem na celulose, hemiceluloses e outros componentes não comestíveis da biomassa vegetal. As microalgas ou a exploração biológica dos resíduos constituem outras áreas de desenvolvimento dos biocombustíveis.^{19,20} A segunda geração de biocombustíveis é considerada mais sustentável do que a primeira, na medida em que não compete com o setor alimentar.²⁰ Os processos de conversão da matéria lenhocelulósica podem ser químicos (alguns catalíticos), termoquímicos, físicos ou biológicos.^{19,20}

1.3. Composição da matéria lenhocelulósica

A biomassa é constituída por vários componentes e os principais são a celulose, o amido, as hemiceluloses e a lenhina. A matéria lenhocelulósica é composta por macromoléculas como a lenhina (15-20%), as hemiceluloses (25-35%) e a celulose (40-50%) (Figura 2) e compostos de massa molecular mais baixa como terpenos, triacilgliceróis, proteínas orgânicas (ex. fosfolípidos, etc.) e inorgânicos e os compostos extratáveis.^{7,21,27} As composições relativas destes componentes dependem de fatores como o tipo de espécies (ex. resinosas ou folhosas) e a idade da planta. A celulose é a base estrutural das plantas e tem como função garantir o suporte, a forma e a resistência à parede celular; a sua estrutura pode ser amorfa (cadeias desordenadas) ou cristalina (cadeias distribuídas de uma forma ordenada).^{21,22,27} A celulose é um homopolímero $[(C_6H_{10}O_5)_n]$ formado por cadeias lineares, com elevada massa molecular, com resíduos D-glucopiranoose unidos por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1-4)$. A celulose possui resistência mecânica e química e é quase insolúvel em água, devido a ligações de hidrogénio inter- e intramoleculares entre grupos hidroxilos livres dos resíduos D-glucopiranoose.^{21,22,27}

As hemiceluloses representam uma parte considerável da biomassa da planta; são polímeros ramificados com estrutura amorfa, constituídos por unidades pentoses (α -L-arabinose, β -D-xilose), hexoses (β -D-manose, β -D-glucose ou α -D-galactose), ácidos urónicos (α -D-glucorónico, α -D-4-O-metilglucurónico, α -D-galacturónico).^{21,22,23,27} As

cadeias poliméricas compostas por pentoses designam-se pentosanas (ex. xilanas, arabinanas) e as compostas por hexoses designam-se hexosanas (mananas, galactanas, glucanas).

A lenhina tem como principal função conferir coesão à estrutura fibrosa do tecido vegetal das plantas; é um polímero ramificado com estrutura amorfa e complexa, constituído por unidades de fenilpropano (semelhantes aos álcoois coniferílico, sinapílico e cumarílico).^{21,22,27}

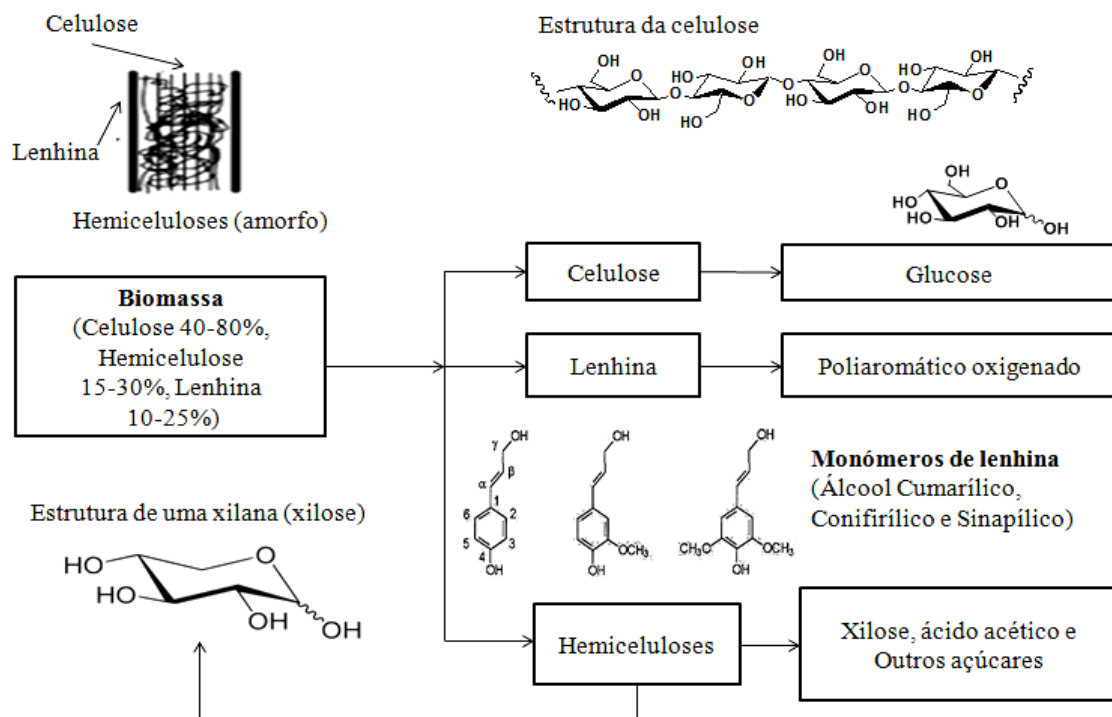


Figura 2. Componentes da matéria lenhocelulósica. (adaptado de Corma *et al.*²⁷)

1.4. Processos de conversão da biomassa vegetal

A biomassa pode ser convertida em energia térmica, biocombustíveis e outros bio-produtos em unidades industriais (biorrefinarias). Na Figura 3 encontram-se representados diferentes processos de conversão da biomassa, classificados em físicos, químicos (ex. catalíticos), termoquímicos ou bioquímicos (ex. fermentação).²⁰

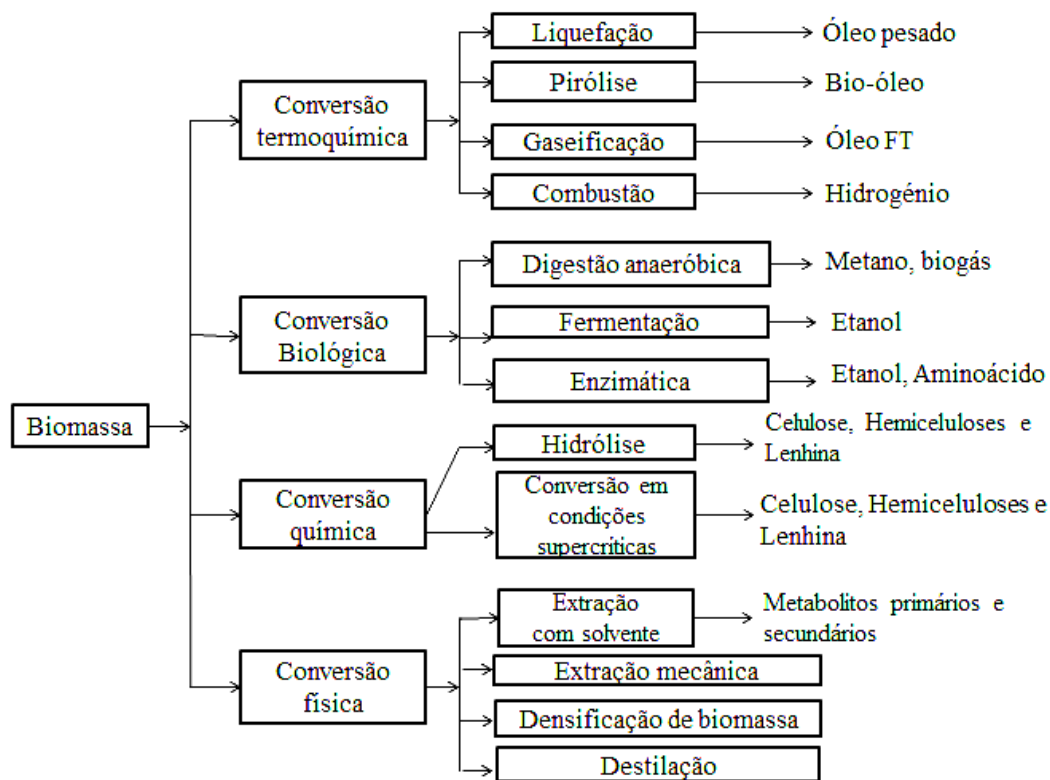


Figura 3. Processos de conversão da biomassa; FT=*Fischer-Tropsch*. (Adaptado de Naik *et al.*²⁰)

Os processos termoquímicos incluem a gaseificação, a pirólise, a liquefação e a carbonização, sendo a gaseificação e a pirólise as mais usuais.^{18,20} A gaseificação consiste numa série de reações químicas exotérmicas a temperaturas elevadas (800-1300 °C), produzindo-se gases com aplicações importantes (ex. o gás de síntese).^{6,18} A pirólise ocorre na ausência de ar a temperaturas mais baixas (500-800 °C); o tipo de produtos formados inclui o CO, o H₂, o CH₄, o butano ou o bio-óleo. O bio-óleo pode complementar as fontes fósseis na produção de combustíveis e outros produtos químicos.^{6,20,24,25}

Os processos químicos incluem a hidrólise de polissacarídeos em monossacarídeos (ex. conversão de hemiceluloses em xilose) que, por sua vez, poderão ser convertidos, através de reações catalíticas, em diversos produtos úteis (ex. xilose em furfural ⁵⁶, a transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel, etc. Nestes processos as reações ocorrem geralmente a temperaturas relativamente baixas, ao contrário do que acontece em processos termoquímicos.²⁰

Os processos físicos incluem, extração mecânica (separação de óleos vegetais de plantas e sementes oleaginosas), densificação de resíduos em formas regulares compactas e a destilação (separação do óleo de outros componentes com base nas diferenças de volatilidades).²⁰

Na Figura 4 está representado um possível conceito de biorrefinaria que envolve processos químicos onde é efetuado um pré-tratamento da biomassa em que resultam os seguintes componentes: celulose, hemiceluloses e lenhina. Estes componentes podem ser convertidos em produtos químicos plataforma e finalmente em energia e produtos de consumo.²⁶ Os produtos químicos plataforma são intermediários versáteis, formados a partir da conversão da matéria-prima, e podem ser vistos como os principais pilares da designação de biorrefinaria com plataforma química. Este conceito é semelhante ao utilizado na indústria petroquímica, onde o petróleo bruto (crude) é fracionado em grande número de intermediários, que posteriormente são processados até aos produtos finais.²⁶ Alguns produtos plataforma importantes no contexto de biorrefinarias são:^{26,27}

- 1) O biogás (principalmente a mistura de CH_4 e CO_2) a partir da digestão anaeróbia;
- 2) Gás de síntese (*Syngas*) (uma mistura de CO e H_2) a partir da gaseificação da biomassa;
- 3) Hidrogénio (H_2), ex. a partir da reação “*water-gas-shift*” ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$), “*steam reforming*” ou fermentação;
- 4) Hexoses (frutose, glucose, galactose: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), ex. a partir da hidrólise da sacarose, amido, celulose e hemiceluloses;
- 5) Açúcares C_5 ou pentoses (xilose, arabinose: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$) a partir da hidrólise de hemiceluloses;
- 6) Lenhina (elementos de base fenilpropano: $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{OCH}_3)_n)$ a partir do processamento da biomassa lenhocelulósica;

- 7) Licor pirolenhoso (uma mistura de moléculas de diferentes tamanhos) a partir da pirólise de madeira;
- 8) Óleo (triglicéridos) a partir de sementes oleaginosas, algas e resíduos à base de óleo;
- 9) Suco orgânico (feitos de diferentes produtos químicos) que é extraído da fase líquida após prensagem de biomassa húmida (grama).

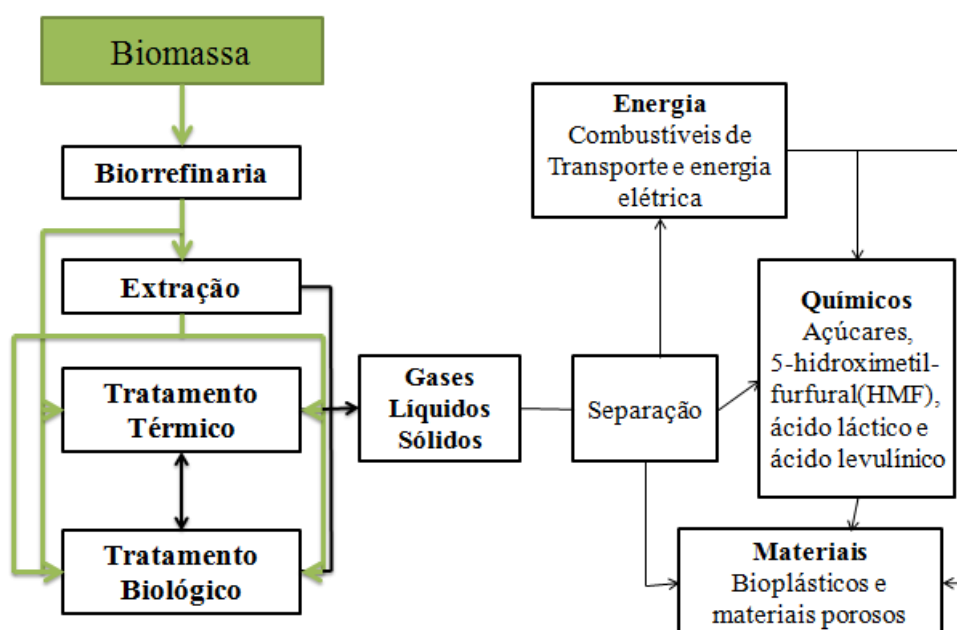


Figura 4. Representação simplificada de um possível conceito de biorrefinaria. (Adaptado de Shuttleworth *et al.*²⁵)

1.5. Valorização química do furfural

O furfural (Fur) ($C_5H_4O_2$) é produzido industrialmente a partir de matéria lenhocelulósica e pode ser utilizado como intermediário em diferentes setores da indústria química, apresentando grande potencial para substituir alguns petroquímicos (Figuras 5 e 6).^{28,30,31} O Fur contém um anel furano (com caráter aromático) e um grupo substituinte aldeído na posição C_2 . A sua síntese envolve reações consecutivas de hidrólise e desidratação de hemiceluloses,^{27,28,29,31,33} reações essas que podem ocorrer na presença de

catalisadores ácidos. Industrialmente são produzidos cerca de 300 mil toneladas por ano de Fur, sendo a China o maior produtor mundial (Tabela 2)^{27,32} produzindo cerca de 250 mil toneladas por ano.

Tabela 2. Produção mundial de Fur e seus derivados em 2001.³²

País de Origem	Principal matéria-prima	Produção de Fur (ton·ano ⁻¹)
China	Sabugo (carolos de milho)	200 000
Índia		10 000
Tailândia	Sabugo	8 500
República Dominicana	Bagaço (de cana-de-açúcar)	32 000
África do Sul	Bagaço	20 000
Espanha	Sabugo	6 000
Outros (Índia, América do Sul, etc.)	Sabugo/Bagaço	15 000
Rússia	Sabugo	5 000

A hidrogenação de compostos furânicos (ex. Fur) tem sido investigada na síntese de produtos de interesse para o setor dos biocombustíveis³⁴, como, por exemplo, o 2-metilfurano (2-MF), o dimetilfurano (DMF) e o metiltetrahydrofurano (MTHF) (Figura 5).²⁹ Estes sistemas de conversão visam reduzir a polaridade de compostos furânicos e melhorar a miscibilidade dos produtos com hidrocarbonetos (ex. para produzir misturas de combustíveis) e/ou reduzir a volatilidade para misturar com diesel.²⁹

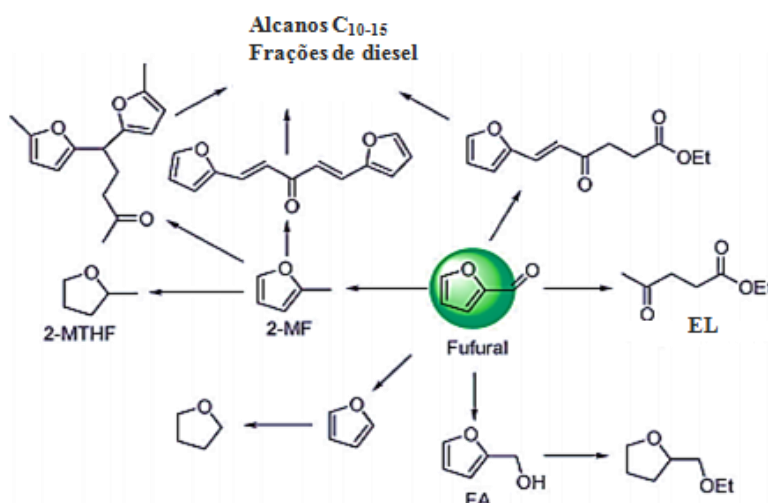


Figura 5. Vias de valorização química do furfural. (Lange *et al.*²⁹)

Uma via de valorização química do Fur que pode ser promissora consiste na sua redução em FA e sua consecutiva conversão em produtos de valor acrescentado. A Figura 6 mostra a conversão de Fur e FA em GVL e outros produtos bio-derivados. O Fur pode ser diretamente utilizado como solvente ou intermediário para sintetizar outros compostos orgânicos, como o álcool furfurílico (FA), o tetra-hidrofurano (THF), etc.^{32,33} O THF é um importante solvente industrial obtido através da hidrogenação do furano que, por sua vez, é obtido por descarbonilação catalítica do Fur.^{32,33}

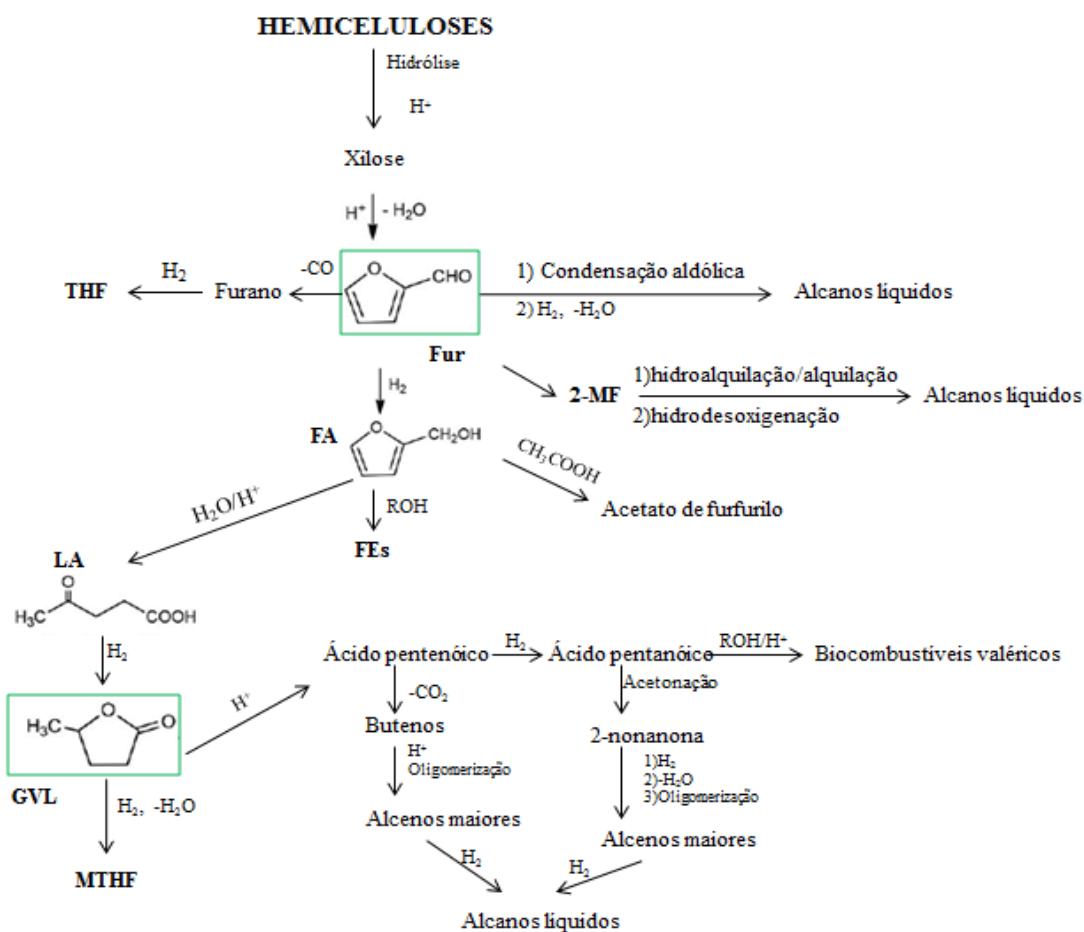


Figura 6. Representação simplificada da conversão do Fur em GVL e outros produtos bio-derivados. (adaptado de Climent *et al.*³⁵)

Na presença de catalisadores ácidos, o FA pode ser convertido em aquilfurfuril éteres (FEs) como, por exemplo, o etil furfuril éter (EFE) com interesse para o setor dos combustíveis para transportes,²⁹ e em ésteres levulinato (LEs) e ácido levulínico (LA).³⁷ Por exemplo, na presença de resinas ácidas de permuta iónica (ex. do tipo Amberlyst), o

FA pode ser convertido em levulinato de etilo (EL), de interesse para o setor dos combustíveis.³⁰ O LA e seus derivados são utilizados em medicina, agricultura, alimentos, cosméticos, biocombustíveis etc. Os LEs podem ser utilizados como solventes de extração, na produção de cosméticos e medicamentos. A redução de LEs e LA dá GVL.^{12,36,44,58,59,60,61,62} Dumesic *et al.*³⁴ identificaram o GVL como um solvente “verde” para várias aplicações, e como intermediário para sintetizar outros solventes verdes.³⁴ O GVL (C₅H₈O₂; líquido orgânico incolor) é um éster cíclico com 5 átomos de carbono que tem aplicações, por exemplo, na produção de perfumes e aditivos alimentares, ou como um aditivo para combustíveis.^{34,35,36,37,38,39,40}

1.6. Sistemas catalíticos investigados para a conversão do Fur em bio-produtos

Os carboidratos à base de unidades pentose (ex. xilanas, xilose) podem ser convertidos em Fur na presença de catalisadores ácidos.^{30,56} Por definição, um ácido de Lewis tem uma orbital molecular livre, podendo aceitar um par de eletrões; ex. catalisadores à base de metais como Al, Ti, Li, Mg, Cu, etc., ou compostos metaloides (B).^{40,41,42,43,44,45} Os ácidos capazes de doar um próton são ácidos de Brönsted.

O Fur pode ser convertido em bio-produtos de valor acrescentado, como, por exemplo, o GVL, na presença de catalisadores ácidos e de redução.¹² A conversão do Fur em GVL envolve a formação de vários bio-produtos como intermediários e múltiplos passos reacionais: por exemplo, a redução do Fur em FA¹² que, por sua vez, pode ser convertido, na presença de catalisadores ácidos, em bio-produtos como LA e LEs¹²; estes últimos, por redução catalítica, dão GVL.^{12,36,38}

As reações de redução podem ser realizadas utilizando diferentes tipos de reagentes redutores e catalisadores. Na literatura foi investigada a conversão do Fur em bio-produtos usando hidrogénio molecular como agente redutor e na presença de catalisadores contendo metais nobres, por exemplo, paládio (Pd).²⁹ Por outro lado, a redução de LA com H₂, na presença de catalisadores contendo metais nobres (ruténio, platina, paládio, ouro, etc. suportados em carbono, hidroxiapatita, etc.) deu GVL (ex. com 98% rendimento, no caso do catalisador Ru/HAP, a 70 °C e 0.5 MPa de H₂).⁶¹ A utilização de catalisadores de metais preciosos e hidrogénio a alta pressão para a produção de

combustíveis para transportes derivados de GVL não são muito atrativos do ponto de vista económico.¹²

Reações de redução do tipo *Catalytic Transfer Hydrogenation* (CTH), em que o mecanismo reacional pode ser, por exemplo, de acordo com Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) (Figura 7), oferecem uma alternativa atraente ao uso de processos de alta pressão de H₂.¹²

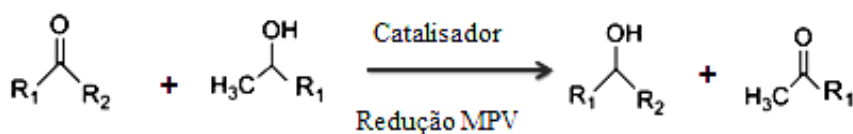


Figura 7. Representação simplificada de uma reação de redução MPV.

As reações de redução MPV são consideradas altamente seletivas em que outros grupos, tais como ligações duplas (C=C) e ligações carbono-halogénio, não reagem.⁴⁵ Wise *et al.*⁴³ usaram complexos de ruténio homogéneos em reações do tipo MPV de ésteres levulinato (ex. ML) com vários álcoois para dar GVL. Contudo, as reações de redução de grupos carbonilos em álcool pelo mecanismo do tipo MPV, como, por exemplo, a conversão do Fur em FA ou de LEs em GVL, em meio álcool, podem ocorrer na presença de catalisadores sem metais nobres. Por exemplo, o Fur pode ser reduzido a FA, em 2-butanol (2BuOH), utilizando catalisadores contendo metais de transição; o FA, por sua vez, pode ser convertido em diferentes bio-produtos, ex. FEs, os isómeros 5-metil-2(3H)-furanona e 2-metil-2(5H)-furanona (AnLs), LA e LEs, na presença de centros ácidos à base de alumínio. Por exemplo, o FA pode reagir com 2BuOH, na presença de um catalisador do tipo zeólito beta contendo zircónio ou estanho, para dar FA e 2-butil furfuril éter (2BMF)¹². Na presença de um catalisador ácido de Brönsted como zeólitos (aluminossilicatos) na forma ácida (H⁺), FA e 2BMF podem, por sua vez, ser convertidos em LA e levulinato de 2-butilo (2BL) através de reações de abertura de anel. A redução de LA e BL em meio álcool dá GVL; estes sistemas envolvem a formação de intermediários do tipo ésteres de 4-hidroxipentanoato (4-HPs) ou respetivo ácido 4-hidroxipentóico (γ-HVA) que subsequentemente sofrem lactonização para dar GVL.¹² O intermediário γ-HVA também foi proposto para a redução do LA com H₂ em GVL⁵⁹, segundo os mecanismos

indicados na Figura 8: redução do LA em γ -HVA, e este último é ciclo-desidratado em GVL; ou LA é primeiro ciclo-desidratado em α -AnL, que depois é reduzido a GVL.³⁸

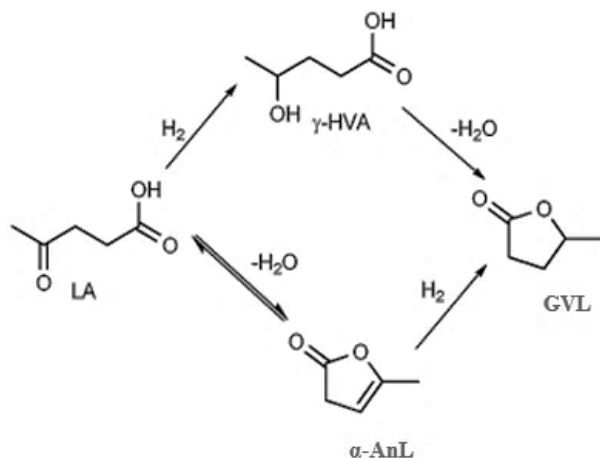


Figura 8. Mecanismo reacional da conversão de LA em GVL. (adaptado de Al-Shaal *et al.*³⁸)

Para investigar o mecanismo global da conversão do Fur em bio-produtos, é importante considerar a literatura sobre cada um dos possíveis passos envolvidos. A Tabela 3 mostra dados da literatura para a síntese de GVL partindo de vários substratos (Fur, FA, LA, LEs (ML, EL e BL)), em meio álcool (sem H_2), com diferentes tipos de catalisadores e as condições reacionais utilizadas. É interessante notar que há um interesse particular pelo zeólito beta e materiais derivados para estes tipos de sistemas reacionais.

Tabela 3. Resumo de resultados da literatura (em termos de conversão (X) e rendimento em GVL (η)) para a conversão catalítica de diferentes substratos em GVL, em meio álcool.^(a)

Entrada	Substrato	Catalisador	Solvente	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (h)	$m_{\text{cat}}/V_{\text{mix}}$ ($\text{g}_{\text{cat}}/\text{L}_{\text{mix}}$)	$[\text{S}]_0$ (M)	X (%)	η GVL (%)	Ref.
1	Fur	Zr-beta+Al-beta	2-butanol	120	24	33.3+28.0	0.33	61.0	44.0	12
2	Fur	Zr-beta+Al-MCM-41	2-butanol	120	24	33.3+n.m	0.33	38.0	34.0	12
3	Fur	Zr-beta+Al-MFI	2-butanol	120	24	33.3+20	0.33	41.0	8.0	12
4	Fur	Zr-beta+Amberlyst-70	2-butanol	120	24	33.3+17.3	0.45	66.0	66.0	12
5	Fur	Zr-beta+Amberlyst-36	2-butanol	120	24	33.3+4.4	0.33	57.0	39.0	12
6	Fur	Zr-beta+H ₂ SO ₄	2-butanol	120	24	33.3+n.m	0.45	64.0	16.0	12
7	Fur	Zr-beta+Al-MFI-ns	2-butanol	120	48	33.3+66.6	0.33	97.0	78.0	12
8	Fur	(Sn) _{SSIE} -beta-1	2-butanol	120	24	26.7	0.45	95.0	2.0	69
9	FA	Amberlyst-15; RANEY [®] Ni (2 passos)	Etanol; 2-propanol	120; 25	20; 9	15.0; 50.0	0.50	n.m	86.0	57
10	LA	RQ-Ni	metanol	120	2	10.0	0.22	99.5	93.9	62
11	LA	RANEY [®] Ni	metanol	120	2	10.0	0.22	93.6	82.0	62
12	LA	RANEY [®] Co	metanol	120	2	10.0	0.22	87.0	64.4	62
13	LA	RANEY [®] Cu	metanol	120	2	10.0	0.22	62.1	14.5	62
14	LA	RANEY [®] Fe	metanol	120	2	10.0	0.22	65.5	19.4	62
15	LA	Zr-Beta	2-butanol	120	11	33.3	0.33	98.0	97.0	12
16	LA	Ru/HAP	etanol	70	4	n.m	n.m	92.0	70.0	61
17	LA	Zr-beta-100	2-propanol	82	18	39.2	0.20	5.6	4.0	59

Entrada	Substrato	Catalisador	Solvente	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (h)	$m_{\text{cat}}/V_{\text{mix}}$ ($\text{g}_{\text{cat}}/\text{L}_{\text{mix}}$)	$[\text{S}]_0$ (M)	X (%)	η GVL (%)	Ref.
18	LA	Zr-beta-100	2-butanol	100	18	39.2	0.20	77.0	72.0	59
19	LA	Zr-beta-100	2-pentanol	100	18	39.2	0.20	58.0	55.0	59
20	LA	Zr-beta-100	2-pentanol	118	10	39.2	0.20	100.0	96.0	59
21	LA	Zr-beta-100	2-pentanol	118	22	19.6	0.20	88.0	83.0	59
22	LA	Zr-beta-100	ciclohexanol	150	6	39.2	0.20	100.0	82.0	59
23	LA	ZrAl-beta-25	2-pentanol	118	6	39.2	0.20	100.0	71.0	59
24	LA	ZrAl-beta-100	2-pentanol	118	6	39.2	0.20	91.0	72.0	59
25	LA	(Sn) _{SSIE} -beta-1	2-butanol	120	72	26.7	0.45	68.0	25.0	69
26	LA	H-beta	2-butanol	120	24	26.7	0.45	75.0	4.0	69
27	ML	Zr-beta	2-butanol	120	5	33.3	0.33	97	96	12
28	ML	Sn-beta	2-butanol	120	5	33.3	0.33	26	25	12
29	ML	Al-beta	2-butanol	120	5	33.3	0.33	11	11	12
30	ML	Ti-beta	2-butanol	120	5	33.3	0.33	1	1	12
31	ML	Al-MFI-ns	2-butanol	120	5	66.6	0.45	5	3	12
32	ML	ZrO ₂	2-butanol	120	5	33.3	0.33	<1	n.m	12
33	ML	Zr(OH) ₄	metanol	200	1	20.6	0.30	13.3	9.4	36
34	EL	Cr(OH) ₃	etanol	200	1	17.8	0.29	6.0	1.3	36
35	EL	Sn(OH) ₄	etanol	200	1	24.2	0.29	13.5	1.5	36
36	EL	Ni(OH) ₂	etanol	200	1	24.0	0.29	3.0	1.1	36

Entrada	Substrato	Catalisador	Solvente	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (h)	$m_{\text{cat}}/V_{\text{mix}}$ ($\text{g}_{\text{cat}}/\text{L}_{\text{mix}}$)	$[\text{S}]_0$ (M)	X (%)	η GVL (%)	Ref.
37	EL	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	etanol	200	1	18.5	0.29	12.6	7.2	36
38	EL	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	etanol	200	1	15.1	0.29	11.4	4.7	36
39	EL	$\text{Al}(\text{OH})_3$	etanol	200	1	13.5	0.29	9.9	5.2	36
40	EL	$\text{La}(\text{OH})_3$	etanol	200	1	32.8	0.29	24.9	14.6	36
41	EL	$\text{Zr}(\text{OH})_4$	metanol	200	1	20.6	0.29	50.1	6.1	36
42	EL	$\text{Zr}(\text{OH})_4$	etanol	200	1	20.6	0.29	50.9	43.1	36
43	EL	$\text{Zr}(\text{OH})_4$	tert-butanol	200	1	20.6	0.29	22.6	3.7	36
44	EL	$\text{Zr}(\text{OH})_4$	1-butanol	200	1	20.6	0.29	60.0	41.7	36
45	EL	$\text{Zr}(\text{OH})_4$	2-butanol	200	1	20.6	0.29	91.9	81.3	36
46	EL	$\text{Zr}(\text{OH})_4$	2-propanol	200	1	20.6	0.29	93.6	88.5	36
47	EL	ZrO_2	etanol	250	1	19.9	0.27	81.5	62.5	60
48	EL	ZrO_2	isopropanol	120	4	26.3	0.21	36.6	12.2	44
49	EL	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	etanol	200	1	19.2	0.29	54.6	14.5	36
50	EL	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	etanol	200	1	44.4	0.29	91.5	8.2	36
51	EL	NaOH	etanol	200	1	20.7	0.29	100.0	0.0	36
52	EL	HBADPS	isopropanol	150	4	26.3	0.21	62.1	1.8	58
53	EL	ZrOCl_2	isopropanol	150	4	26.3	0.21	84.7	43.7	58
54	EL	Zr-BDC	isopropanol	150	4	26.3	0.21	62.9	15.9	58
55	EL	Zr-HBA	isopropanol	150	4	26.3	0.21	100.0	94.4	58

Entrada	Substrato	Catalisador	Solvente	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (h)	$m_{\text{cat}}/V_{\text{mix}}$ ($\text{g}_{\text{cat}}/\text{L}_{\text{mix}}$)	$[\text{S}]_0$ (M)	X (%)	η GVL (%)	Ref.
56	EL	Zr-beta	isopropanol	150	4	26.3	0.21	100.0	92.0	58
57	EL	(Sn) _{SSIE} -beta-1	2-butanol	120	48	26.7	0.45	75.0	48.0	69
58	EL	H-beta	2-butanol	120	24	26.7	0.45	32.0	3.0	69
59	BL	Zr(OH) ₄	1-butanol	200	1	20.6	0.29	44.2	28.7	36
60	BL	MgO/Al ₂ O ₃	2-butanol	120	16	26.3	0.21	17.0	14.6	44
61	BL	MgO/ZrO ₂	2-butanol	120	16	26.3	0.21	12.6	8.0	44
62	BL	CeZrO _x	2-butanol	120	16	26.3	0.21	19.7	15.8	44
63	BL	γ -Al ₂ O ₃	2-butanol	120	16	26.3	0.21	37.0	29.6	44
64	BL	ZrO ₂	2-butanol	120	16	26.3	0.21	>99.9	84.7	44
65	BL	(Sn) _{SSIE} -beta-1	2-butanol	120	48	26.7	0.45	89.0	73.0	69
66	BL	H-beta	2-butanol	120	24	26.7	0.45	22.0	5.0	69

^(a) As condições reacionais são em meio ácido e sem a presença de hidrogénio molecular; Fur (furfural); FA (álcool furfurílico); LA (ácido levulínico); ML (levulinato de metilo); EL (levulinato de etilo); BL (levulinato de 2-butilo); GVL (gamma-valerolactona); T=temperatura; t=tempo; $m_{\text{cat}}/V_{\text{mix}}$ =massa de catalisador por volume de mistura; $[\text{S}]_0$ = concentração inicial do substrato; Conv=conversão do substrato; Rend.GVL=rendimento de GVL. ^(b) Experiência realizada em 2 passos utilizando 2 catalisadores diferentes.

1.7. Catalisadores do tipo zeólito beta para reações relacionadas com a conversão da biomassa

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos microporosos^{46,47,49} com diversas aplicações em setores como refinarias (como catalisadores) e em processos de separação, agricultura, construção (materiais) e engenharia do ambiente.⁴⁶ Possuem uma estrutura tridimensional que consiste em tetraedros $[\text{AlO}_4]^-$ e $[\text{SiO}_4]$ ligados entre si por partilha de átomos de oxigénio (localizados nos vértices dos tetraedros).⁴⁶ Os zeólitos podem ser classificados pelo tamanho de poros; ex. poros largos (formados por anéis de 12 lados, em que cada lado corresponde a um grupo Si-O-T em que T é um átomo de Si ou Al) ou poros médios (anéis de 10 lados).^{46,47,50}

O zeólito beta foi sintetizado pela primeira vez pela Mobil Oil em 1967 e devido ao seu sistema microporoso tridimensional único com anéis de 12 lados, e propriedades físico-químicas interessantes (podendo ser modificadas com introdução de diferentes elementos como metas de transição), têm sido investigados como catalisadores em vários processos.⁵⁵

Valente e colaboradores^{64,69,70} investigaram catalisadores à base de zeólito beta para a conversão da xilose em Fur, em meio aquoso e com mistura bifásica de solventes e, por outro lado, na conversão do FA em FEs e LEs, em meio álcool.⁷² Gallo *et al.*⁵⁶ estudaram a síntese do Fur a partir de monossacarídeos C_5 (xilose, arabinose e ribose) e biomassa (milho), utilizando zeólito H-beta (razão Si/Al=25) como catalisador num sistema monofásico de solventes GVL/ H_2O , a 170 °C; devido à combinação de centros ácidos de Brönsted e de Lewis, o catalisador atua como bifuncional na isomerização (acidez de Lewis) de monossacarídeos e desidratação destes últimos (acidez de Brönsted).^{51,52,53,56}

Manjunathan *et al.*⁵⁴ verificaram que o tamanho de cristal do zeólito H-beta influenciava a conversão e a seletividade da reação do glicerol (um subproduto da produção de biodiesel) com acetona, à temperatura ambiente. Verificou-se que a conversão e a seletividade aumentavam com o aumento do tamanho de cristalite: para o tamanho mais pequeno de 135 nm, a conversão foi 86% e a seletividade para o produto (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (“solketal”) foi 98.5%.⁵⁴

Faba *et al.*⁵¹ testaram diferentes zeólitos beta modificados como catalisadores (ex. H-beta com diferentes razões Si/Al e Ru-beta) para a conversão de arabinogalactanas *via* hidrogenação/ hidrolítica para dar polióis (arabitol e galactitol), Fur ou HMF. Stekrova *et al.*⁵³ estudaram o desempenho do zeólito beta com diferentes razões molares de Si/Al e modificado com o ferro, na reação do óxido de α -pineno em trans-carveol. Os autores correlacionaram a atividade dos catalisadores ácidos e a seletividade para diferentes produtos (formados por isomerização, abertura de anel, desidratação, etc.) com as suas propriedades ácidas e concentração de Fe nos catalisadores.⁵³

Materiais do tipo Sn-beta são ativos para diferentes reações, incluindo a oxidação de Baeyer-Villiger de cetonas e aldeídos, ciclização e a reação de Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO).^{49,50} Wolf *et al.*⁴⁹ estudaram o zeólito Sn-beta para obter informação estrutural sobre o tipo de centros ativos através de espectroscopia de RMN (DNP-SENS) do estado sólido, espectroscopia de Mössbauer, e química computacional, demonstrando a presença de diferentes tipos de centros de Sn (uns em coordenação tetraédrica e outros em coordenação octaédrica). As espécies em coordenação octaédrica propostas correspondiam a centros abertos ou fechados: no caso dos centros fechados o Sn encontrava-se coordenado a grupos $-\text{OSi}$ da rede do zeólito; os centros abertos correspondiam a espécies em coordenação octaédrica contendo Sn-OH.⁴⁹

Hermans *et al.*⁵² reportaram a síntese de zeólitos beta modificados (Sn-, Zr- e Ti-beta) através de um procedimento em dois passos; desaluminação (deAl) do H-beta por tratamento ácido forte, seguida de permuta iónica em fase sólida (SSIE) para introduzir o metal de transição na rede. Estes zeólitos possuíam boa atividade catalítica para a reação de gliceraldeído (um subproduto da conversão da xilose em Fur) em dihidroxiacetona (DHA).⁵²

Recentemente, Antunes *et al.*⁶⁹ reportaram o desempenho catalítico de materiais de tipo zeólito beta contendo Sn e Al com diferentes razões Al/Zr (preparados a partir do H-beta por deAl e SSIE), na conversão de diferentes compostos derivados da biomassa em meio álcool (2BuOH), a 120 °C, nomeadamente na reação de Fur, FA, FEs, LEs, LA e α -AnL. Os materiais funcionavam como catalisadores multifuncionais na conversão do Fur, em que os centros ácidos de alumínio promoviam as reações ácidas (ex. de FA em FEs, LEs, LA e AnLs) e os centros de zircónio eram essenciais para os passos de redução (ex. Fur em FA). Os catalisadores eram estáveis no meio reacional (não ocorria lixiviação de

metais do catalisador para a solução reacional, e mantinham as suas características estruturais e morfológicas.⁶⁹

Bui *et al.*¹² usaram uma combinação de catalisadores ácidos de Lewis (Zr-, Sn-beta, etc.) e de Brönsted (Al-MFI-ns (ns=nano-folhas), Amberlyst-70, etc.) para a síntese de GVL a partir do Fur, em reator descontínuo. O melhor resultado encontra-se indicado na entrada 7 da Tabela 3; em meio álcool, e na presença de Zr-beta (catalisador ácido de Lewis) e Al-MFI-ns (catalisador ácido de Brönsted) foi obtido GVL com rendimento de 78%, a 97% de conversão de Fur, 120 °C, 48 h.¹²

Yang *et al.*⁵⁷ sintetizaram GVL a partir de FA, em etanol, em 2 passos: conversão do FA em EL, na presença de Amberlyst-15, seguido da redução do EL em GVL (pelo mecanismo CTH^{58,59,60}), na presença de RANEY[®] Ni, e obtiveram GVL com rendimento de 86% (entrada 9, Tabela 3).

Sudhakar *et al.*⁶¹ partiram do LA em etanol e obtiveram GVL com 70% de rendimento a 92% de conversão, a 70 °C e 4 h de reação, na presença de Ru/HAP (ruténio suportado em *hidroxyapatite* (entrada 16, Tabela 3). Rong *et al.*⁶² obtiveram GVL com rendimento de 93.9% para 99.5% de conversão de LA, na presença de um catalisador RQ-Ni (RANEY[®] “Quenching”-níquel), utilizando metanol como solvente, a 120 °C e 2 h de reação (entrada 10, Tabela 3). Wang *et al.*⁵⁹ usaram diferentes álcoois secundários na presença do zeólito Zr-beta-100 (em que 100 é a razão Si/Zr e Si/Al) para converter LA em GVL através do mecanismo de redução MPV, obtendo 96% de rendimento de GVL 100% de conversão, quando usaram o 2-pentanol como solvente, a 118 °C e 10 h (entrada 20, Tabela 3). Bui *et al.*¹² obtiveram GVL com rendimento de 97% a 98% de conversão de LA, 120°C e 11 h de reação, na presença de Zr-beta e usando 2-butanol como solvente (entrada 15, Tabela 3).

Poucos estudos têm-se focado na conversão de α -AnL em GVL. Recentemente Palkovits *et al.*³⁸ reportaram a conversão de α -AnL em GVL, à temperatura ambiente, utilizando Pd/C (paládio/carbono) e H₂ como agente redutor.³⁸

Bui *et al.*¹² estudaram a conversão do ML em 2-butanol para dar GVL *via* metil/butil 4-HPs na presença de diferentes sólidos ácidos de Lewis. Ocorrem dois passos, nomeadamente, a redução MPV seguida da lactonização (mecanismo proposto por Bui *et al.*¹²). A conversão do ML em metil 4-HP apresenta um equilíbrio termodinâmico menos favorável porque tanto metil 4-HPs como o 2-butanol são álcoois secundários. A Tabela 3

mostra os resultados catalíticos para sólidos ácidos de Lewis testados por Bui *et al.*¹², em que Zr-beta parece ter maior atividade catalítica, levando à formação do GVL com rendimento de 96%, 97% de conversão do ML, a 120 °C e 5 h de reação (entrada 27, Tabela 3).¹²

Luo *et al.*⁴⁰ investigaram o mecanismo e cinética da reação do tipo MPV do levulinato de metilo (ML) em 4-HPs, seguida de lactonização em GVL, na presença de zeólitos do tipo beta modificados (Figura 8). Os estudos da cinética da reação mostraram a dependência de primeira ordem em relação ao ML e 2-butanol.⁴⁰ Confirmam que o passo envolvendo a transferência de hidreto é o passo limitante da reação. Para todos os catalisadores testados (Sn-beta, Zr-beta, Hf-beta e Ti-beta) formou-se GVL com seletividade superior a 97%, a ~10% de conversão, a 120-180 °C. O material Hf-beta exibiu a atividade catalítica mais elevada.

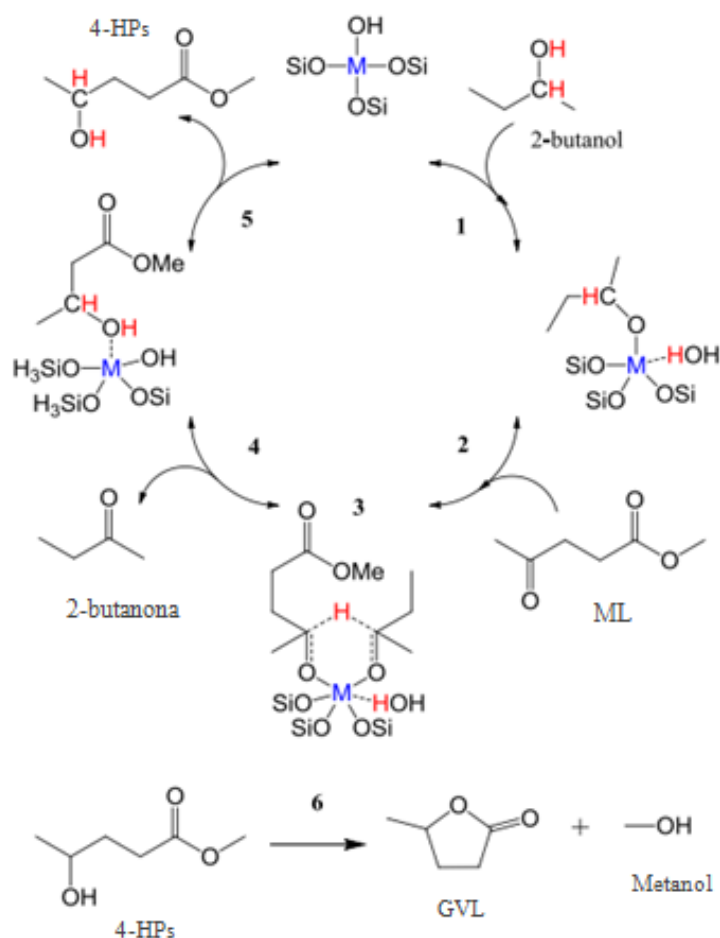


Figura 9. Mecanismo reacional da redução do ML em 4-HPs seguida de lactonização em GVL. (adaptado de Luo *et al.*⁴⁰)

Tang *et al.*³⁶ utilizaram uma série de catalisadores heterogéneos, de relativamente baixo custo, para converter EL em GVL em meio álcool. Obtiveram GVL com rendimento de 88.5%, 93.6% de conversão, a 200°C e 1 h de reação, utilizando $\text{Zr}(\text{OH})_4$ como catalisador e 2-propanol como álcool dador de átomo de hidrogénio (entrada 46, Tabela 3). Song *et al.*⁵⁸ utilizaram um catalisador poroso Zr-HBA (preparado pela co-precipitação do sal potássio do ácido 4-hidroxibenzóico e do ZrOCl_2) na reação de redução do EL em isopropanol e obtiveram GVL com 94.4% de rendimento a 100% de conversão, 150 °C e 4 h de reação (entrada 55, Tabela 3).

Chia *et al.*⁴⁴ usaram óxidos de metais como catalisadores heterogéneos para sintetizar GVL a partir de levulinatos de alquilo, tendo obtido rendimentos significativos; por exemplo, partindo do BL, obtiveram 84.7% de rendimento em GVL a uma conversão de cerca 99.9%, a 120 °C e 16 h de reação, utilizando ZrO_2 como catalisador e 2-BuOH como solvente (entrada 64, Tabela 3); partindo do EL obtiveram 62.4% de rendimento em GVL a 70.8% conversão, utilizando o mesmo catalisador e isopropanol como solvente.

2. Resultados em análise

2.1. Características dos catalisadores investigados

A síntese dos catalisadores foi realizada pelo Doutor Sérgio Lima do grupo Atsushi Urakawa, no *Institute of Chemical Research of Catalonia, (ICIQ)*, Tarragona, Espanha. Os catalisadores foram preparados por modificações pós-síntese de zeólito beta nanocristalino comercial NH_4 -Beta (zeólito, CP814E). A calcinação do NH_4 -Beta deu H-beta (cristalites com tamanhos 20-30 nm (Lima *et al.*⁶⁴). As modificações do H-beta envolveram a desaluminação parcial (deAl) seguido de permuta iónica do estado sólido (SSIE)⁶⁴, de formas semelhantes às descritas anteriormente por Hermans *et al.*⁵² O H-beta foi parcialmente desaluminado utilizando uma solução aquosa de HNO_3 para dar deAl-beta. Foi introduzido Zr no deAl-beta através de SSIE com acetilacetato de zircónio (IV) dando $(\text{Zr})_{\text{SSIE}}$ -beta. Alternativamente, foi utilizada uma mistura equimolar de acetilacetato de zircónio (IV) e acetilacetato de alumínio (em quantidade total

equivalente à de precursor de Zr utilizado para sintetizar (Zr)_{SSIE}-beta) para dar (ZrAl)_{SSIE}-beta. Este procedimento alternativo serviu para estudar o efeito da razão Al/Zr na reação do Fur.

As Tabela 4 e 5 mostram as composições e propriedades texturais dos catalisadores investigados. A desaluminação parcial do H-beta em deAl-beta levou a um aumento da razão atômica Si/Al de 12.4 para 591, e a introdução de Zr por SSIE levou a (Zr)_{SSIE}-beta com Si/(Zr+Al)=16 (Tabela 4). A razão Si/(Zr+Al) é semelhante para o (Zr)_{SSIE}-beta e o (ZrAl)_{SSIE}-beta, mas Si/Al é consideravelmente menor no segundo caso, o que seria de esperar uma vez que foi introduzido Zr e Al por SSIE para dar (ZrAl)_{SSIE}-beta.

As propriedades texturais dos materiais preparados são semelhantes (Tabela 5), possuindo volume microporoso de 0.67 cm³g⁻¹ e área externa significativa (170-173 m²g⁻¹) devido ao seu tamanho de cristalite ser da ordem das dezenas de nanómetros (Lima *et al.*⁶⁴).

Tabela 4. Quantidade de precursores de Zr e/ou Al usados na preparação dos catalisadores e propriedades texturais dos catalisadores preparados.

Amostra	Quantidades de Zr e Al usadas na preparação	Propriedades texturais	
		S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{poro} (cm ³ g ⁻¹)
(ZrAl) _{SSIE} -beta	0.422(Zr)+0.422(Al) mmol/g _{deAl-beta} (SSIE) ^a	554 (173) ^b	0.67 (0.15) ^c
(Zr) _{SSIE} -beta	0.844(Zr) mmol/g _{deAl-beta} (SSIE) ^a	465 (170) ^b	0.67 (0.12) ^c

^a Quantidade de precursores Al e/ou Zr por grama de deAl-beta, usados no passo de permuta iónica do estado sólido (SSIE). ^b Os valores entre parêntesis correspondem à área da superfície externa, S_{ext}. ^c Os valores entre parêntesis correspondem ao volume microporoso, V_{micro}.

Tabela 5. Composições dos catalisadores preparados.

Amostra	Razões molares (ICP-AES)				Razões atômicas (EDS)			
	Si/Al	Si/Zr	Al/Zr	Si/(Zr+Al)	Si/Al	Si/Zr	Al/Zr	Si/(Zr+Al)
H-beta	12.4	-	-					
deAl-beta ⁶⁹	591	-	-					
(Zr) _{SSIE} -beta	588	17	0.03	16	501	19	0.04	18
(ZrAl) _{SSIE} -beta	35	40	1.2	19	37	34	0.9	18

⁶⁹Lima *et al.*

As análises EDS (espectroscopia de energia dispersiva) de (Zr)_{SSIE}-beta e (ZrAl)_{SSIE}-beta indicaram que estes materiais possuem razão atómica Si/(Zr+Al) semelhante (ca. 17) (Tabela 5), o que é consistente com o facto das quantidades molares de Zr ou (Zr+Al) adicionados ao deAl-beta terem sido as mesmas para os dois materiais (Tabela 4). A razão atómica Al/Zr foi maior para (ZrAl)_{SSIE}-beta do que (Zr)_{SSIE}-beta (1.2 e 0.03, respetivamente), e a razão Si/Al foi muito mais baixa para (ZrAl)_{SSIE}-beta (35 comparado com 588 para (Zr)_{SSIE}-beta), o que é consistente com o facto de (ZrAl)_{SSIE}-beta ter sido preparado por SSIE com Zr e Al, enquanto (Zr)_{SSIE}-beta foi preparado por SSIE só de Zr. Análises ICP-AES (Espectroscopia de emissão atómica por plasma induzido) de (Zr)_{SSIE}-beta e (ZrAl)_{SSIE}-beta deram resultados mais ou menos comparáveis às análises EDS. Assim, as dispersões de metais podem ser consideradas bastante homogéneas para os dois materiais.

O espectro RMN MAS ²⁷ Al de (Zr)_{SSIE}-beta e (ZrAl)_{SSIE}-beta mostrou um pico principal em ca 52 ppm, característico de centros de Al em coordenação tetraédrica (Figura 9). O espectro de (Zr)_{SSIE}-beta era similar ao que foi publicado para deAl-beta por Lima *et al.*⁶⁴, sugerindo que SSIE não afetou significativamente as espécies de Al de deAl-beta. O material (ZrAl)_{SSIE}-beta exibiu uma ressonância associada a espécies de Al tetraédricas que era muito mais forte do que para (Zr)_{SSIE}-beta. Assim, o método de SSIE para (Zr+Al) levou à reconstrução considerável das espécies de Al tetraédricas. A coexistência de espécies de Al tetra- e octaédricas foi reportada anteriormente na literatura para materiais do tipo beta contendo (Zr, Al) que foram obtidos por síntese hidrotérmica utilizando HF como agente mineralizador.⁶⁵ O espectro de (ZrAl)_{SSIE}-beta apresentou um sinal muito fraco a ca. 0 ppm devido a espécies Al em coordenação octaédrica, que podem se encontrar ligadas à rede.⁶⁶

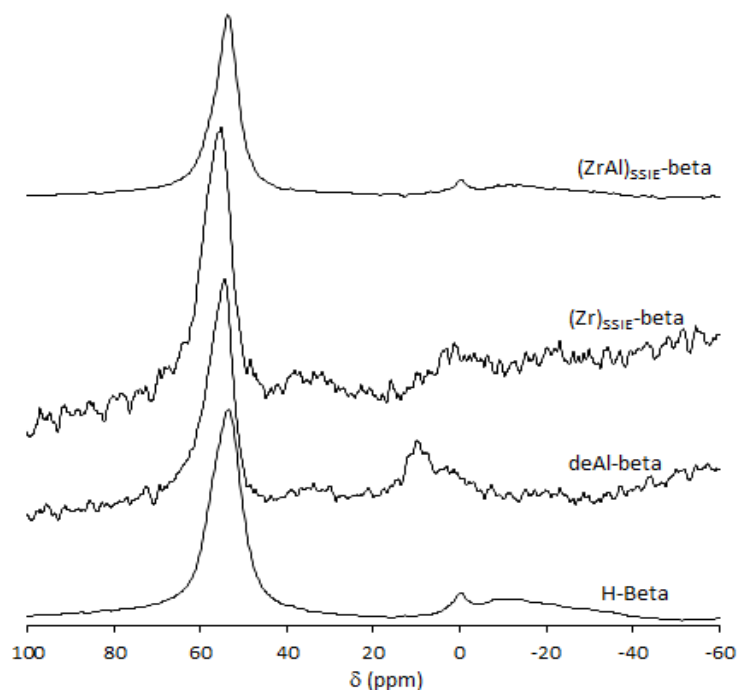


Figura 10. Espetro RMN MAS ^{27}Al para H-beta e materiais derivados.

2.2. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados pela Doutora Margarida M. Antunes (Departamento de Química, CICECO, Universidade de Aveiro). As experiências foram realizadas num reator descontínuo, construído em vidro e equipado com uma válvula e uma barra de agitação magnética revestida com politetrafluoroetileno (PTFE). A mistura reacional consistia em 0.45 mol.dm^{-3} (M) de Fur, catalisador em pó ($26.7 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{L}^{-1}$) e 0.75 mL de 2-butanol. O reator foi introduzido num banho de óleo previamente aquecido a 120°C , e a mistura reacional foi agitada a 1000 rotações por minuto (rpm). O tempo de reação foi calculado a partir do instante em que o reator foi imerso no banho de óleo. A evolução das reações catalíticas foi monitorizada por cromatografia gasosa (GC) para a quantificação dos bio-produtos e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para a quantificação do Fur. Cada ponto das curvas experimentais corresponde a um ensaio catalítico independente. (até 3 réplicas para cada tempo reacional).

A conversão (%) do Fur no tempo t foi calculada utilizando a equação (1) e o rendimento (%) dos produtos no tempo t foi calculado utilizando a equação (2):

$$\chi (\%) = \frac{[Fur]_0 - [Fur]_t}{[Fur]_0} \times 100 \quad (1)$$

$$\eta (\%) = \frac{[Produtos]_t}{[Fur]_0} \times 100 \quad (2)$$

Os bio-produtos foram identificados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS); nomeadamente, o FA, o 2BMF, o 2BL, o α -AnL, o β -AnL, o LA e o GVL.

3. Modelos cinéticos desenvolvidos

Neste trabalho propuseram-se dois mecanismos reacionais para a conversão do Fur em bio-produtos, nomeadamente, FA, 2BMF, 2BL, LA, AnLs, e GVL. O primeiro mecanismo proposto neste trabalho (designado M-1) é semelhante ao que o grupo (Valente *et al.*⁶⁹) propôs anteriormente, para a mesma reação em que se utilizaram materiais catalíticos semelhantes contendo estanho (Sn) em vez de zircónio (Figura 11). Neste mecanismo não se teve em conta os perfis de α -AnL e β -AnL individualmente, mas sim o seu somatório (AnLs). Consideram-se todos os passos elementares e irreversíveis. O mecanismo foi sustentado em estudos catalíticos sistemáticos para diferentes materiais testados em reações partindo do Fur e de bio-produtos.

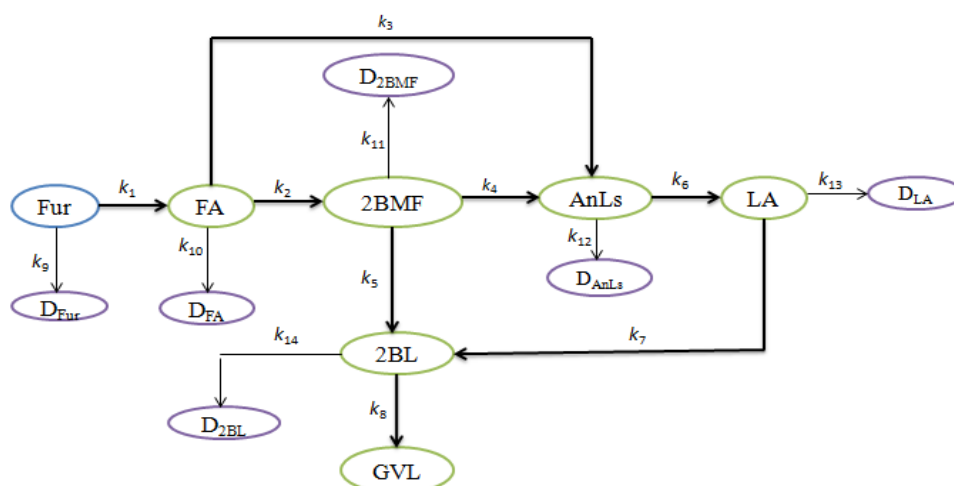


Figura 11. Proposta mecanística M-1; D_{Fur} , D_{FA} , $D_{2\text{BMF}}$, D_{AnLs} , D_{LA} e $D_{2\text{BL}}$ são os subprodutos formados a partir do Fur, FA, 2BMF, AnLs, LA e 2BL, respetivamente, e k_i é a constante cinética do passo i .

A fim de melhorar o ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais propôs-se o mecanismo M-2 que contempla a reação de isomerização entre α -AnL e β -AnL (Figura 12).

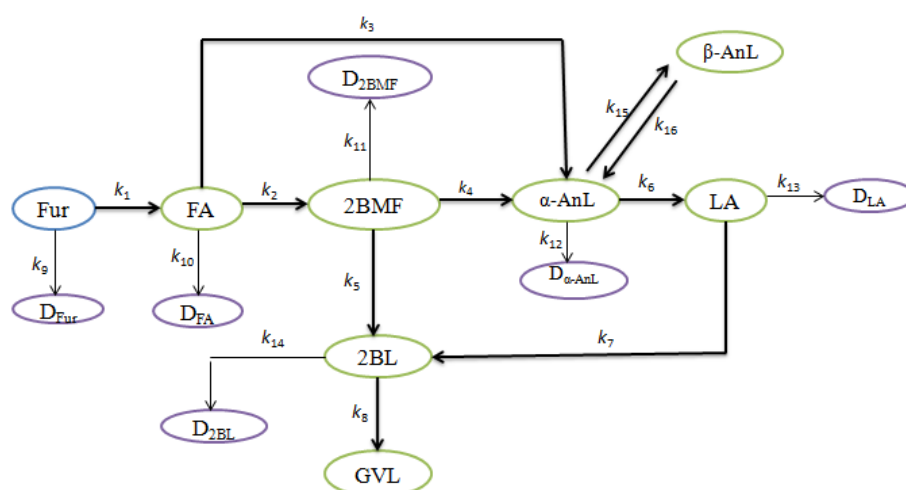


Figura 12. Proposta mecanística M-2; D_{Fur} , D_{FA} , $D_{2\text{BMF}}$, $D_{\alpha\text{-AnL}}$, $D_{\beta\text{-AnL}}$, D_{LA} e $D_{2\text{BL}}$ são os subprodutos formados a partir do Fur, FA, 2BMF, α -AnL, β -AnL, LA e 2BL, respetivamente, e k_i é a constante cinética do passo i .

Nestes mecanismos, a maioria dos passos da reação são suportados com base numa revisão bibliográfica, tal como mostra a Figura 13.

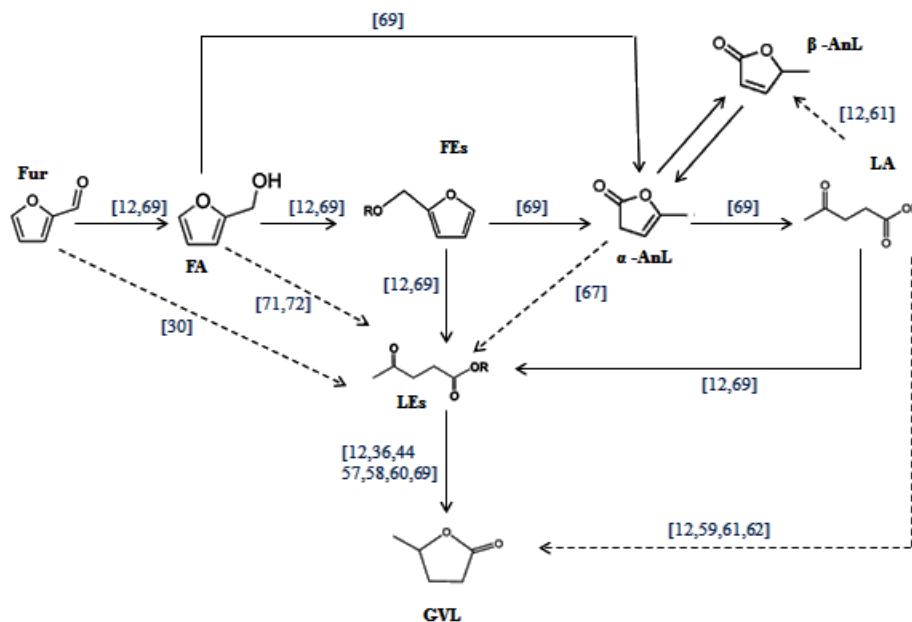


Figura 13. Suporte bibliográfico para os mecanismos globais propostos (linhas contínuas). Os números entre parêntesis indicam a bibliografia que suporta o respetivo passo reacional.

O reator foi modelado como sendo um reator descontínuo, perfeitamente agitado e isotérmico. As equações de balanço material para cada espécie i são dadas pela seguinte equação:

$$\frac{V}{W} \frac{dC_i}{dt} = r_i \quad (3)$$

Onde V é o volume da mistura reacional (L), W é a massa do catalisador (g), C_i é a concentração molar da espécie reativa i (M), e r_i é a velocidade global da espécie i expresso por unidade de massa de catalisador ($\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). A razão W/V foi mantida constante em todas as experiências.

Com base nos mecanismos propostos (Figuras 11 e 12), foram desenvolvidos modelos cinéticos pseudo-homogêneos, considerando reações de primeira ordem para os passos envolvidos. Para mecanismo M-1 a equação de balanço material para cada espécie envolvida, é dada por:

$$\frac{V}{W} \frac{dC_{\text{FUR}}}{dt} = -(k_1 + k_9) C_{\text{FUR}} \quad (4)$$

$$\frac{V}{W} \frac{dC_{\text{FA}}}{dt} = k_1 C_{\text{FUR}} - (k_2 + k_3 + k_{10}) C_{\text{FA}} \quad (5)$$

$$\frac{V}{W} \frac{dC_{2\text{BMF}}}{dt} = k_2 C_{\text{FA}} - (k_4 + k_5 + k_{11}) C_{2\text{BMF}} \quad (6)$$

$$\frac{V}{W} \frac{dC_{\text{AnLs}}}{dt} = k_3 C_{\text{FA}} + k_4 C_{2\text{BMF}} - (k_6 + k_{12}) C_{\text{AnLs}} \quad (7)$$

$$\frac{V}{W} \frac{dC_{\text{LA}}}{dt} = k_6 C_{\text{AnLs}} - (k_7 + k_{13}) C_{\text{LA}} \quad (8)$$

$$\frac{V}{W} \frac{dC_{2\text{BL}}}{dt} = k_5 C_{2\text{BMF}} + k_7 C_{\text{LA}} - (k_8 + k_{14}) C_{2\text{BL}} \quad (9)$$

$$\frac{V}{W} \frac{dC_{\text{GVL}}}{dt} = k_8 C_{2\text{BL}} \quad (10)$$

$$\frac{V}{W} \frac{dC_{\text{D}_{\text{Fur}}}}{dt} = k_9 C_{\text{Fur}} \quad (11)$$

$$\frac{V}{W} \frac{dC_{\text{D}_{\text{FA}}}}{dt} = k_{10} C_{\text{FA}} \quad (12)$$

$$\frac{V}{W} \frac{dC_{\text{D}_{2\text{BMF}}}}{dt} = k_{11} C_{2\text{BMF}} \quad (13)$$

$$\frac{V}{W} \frac{dC_{\text{D}_{\text{AnLs}}}}{dt} = k_{12} C_{\text{AnLs}} \quad (14)$$

$$\frac{V}{W} \frac{dC_{\text{D}_{\text{LA}}}}{dt} = k_{13} C_{\text{LA}} \quad (15)$$

$$\frac{V}{W} \frac{dC_{\text{D}_{2\text{BL}}}}{dt} = k_{14} C_{2\text{BL}} \quad (16)$$

onde k_j é a constante cinética aparente ($\text{L} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) do passo j a temperatura constante.

Para o mecanismo M-2, o modelo contempla as mesmas equações do M-1, com exceção a α -AnL, LA, $\text{D}_{\alpha\text{-AnL}}$ e β -AnL (as equações 17, 18 e 19 substituem as equações 7, 8 e 14 do M-1), sendo que surge uma equação adicional (equação 20) referente ao β -AnL.

$$\frac{V}{W} \frac{dC_{\alpha\text{-AnL}}}{dt} = k_3 C_{\text{FA}} + k_4 C_{2\text{BMF}} + k_{16} C_{\beta\text{-AnL}} - (k_6 + k_{12} + k_{16}) C_{\alpha\text{-AnL}} \quad (17)$$

$$\frac{V}{W} \frac{dC_{\text{LA}}}{dt} = k_6 C_{\alpha\text{-AnL}} - (k_7 + k_{13}) C_{\text{LA}} \quad (18)$$

$$\frac{V}{W} \frac{dC_{\text{D}_{\alpha\text{-AnL}}}}{dt} = k_{12} C_{\text{AnLs}} \quad (19)$$

$$\frac{V}{W} \frac{dC_{\beta\text{-AnL}}}{dt} = k_{15} C_{\alpha\text{-AnL}} - k_{16} C_{\beta\text{-AnL}} \quad (20)$$

O sistema de equações diferenciais, para as duas propostas mecanísticas, foi resolvido por integração numérica com otimização simultânea, usando condições iniciais apropriadas (a $t=0$). Uma caixa de ferramentas “open-source” para otimização global, MEIGO (Metaheurísticas de otimização global para sistemas biológicos e bioinformáticos), e MatLab[®] (versão 7.8) foram utilizados para obter as constantes cinéticas por ajuste dos modelos propostos para os dados experimentais (até 7 h), a fim de minimizar a seguinte função objetivo (F_{obj}):

$$F_{\text{obj}} = \sum_m \left\{ \sum_{n=1}^{n_p} \left[C_{m,n}|_{\text{calc}} - C_{m,n}|_{\text{exp}} \right]^2 \right\} \quad (21)$$

onde $C_{m,n}|_{\text{calc}}$ e $C_{m,n}|_{\text{exp}}$ são as concentrações previstas pelos modelos e experimentais, respetivamente, em cada instante de tempo, e m corresponde à concentração de Fur, 2BMF, AnLs, α -AnL, β -AnL, LA, 2BL ou GVL, e n corresponde ao instante de tempo. Os modelos (descrito) não contemplam limitações difusionais; as limitações difusionais externas podem ser consideradas desprezáveis, com base em estudos realizados pelo grupo de Lima *et al.*⁶⁴ (CICECO) para o zeólito H-Beta que foi preparada a partir de um precursor comercial, o NH_4 -Beta, que foi o utilizado para preparar os catalisadores multifuncionais investigados neste trabalho (não se observaram alterações consideráveis de propriedades morfológicas e texturais, Tabela 4). Por outro lado, podemos também desprezar as limitações difusionais internas porque, tal como o precursor dos catalisadores multifuncionais, estes são nanocristalinos com uma razão considerável de área externa para volume microporoso. Para estes catalisadores microporosos e nanocristalinos é razoável considerar-se que o percurso médio difusional é relativamente pequeno e que o sistema catalítico se encontra em regime cinético.

4. Análise e discussão de resultados

4.1. Propostas mecanísticas e estudos de modelação cinética

Os estudos de modelação cinética foram realizados para um tempo reacional total de 7 horas, desprezando-se, neste período, os fenómenos de desativação catalítica. O primeiro modelo cinético diz respeito à proposta mecanística M-1, descrita na secção 3 (Figura 10). Esta proposta mecanística envolve reações de natureza ácida e de redução, sendo os passos de redução: furfural (Fur) em álcool furfurílico (FA), e ésteres levulinato (LEs) em γ -valerolactona (GVL). Os passos de natureza ácida são: FA em anélicas lactonas (AnLs) ou FA em éteres furânicos (FEs), FEs em AnLs, AnLs em ácido levulínico (LA), FEs em LEs e LA em LEs. Os passos de redução envolvem um mecanismo do tipo MPV (descrito na secção 1.6) em que um grupo carbonilo é reduzido a um grupo álcool. Por exemplo, o Fur reage com 2BuOH (um álcool secundário que atua como dador de um átomo de hidrogénio), para dar o produto álcool desejado FA e simultaneamente forma-se 2-butanona a partir do 2BuOH. O mesmo acontece com os ésteres de levulinato que reduzem-se em GVL por reação com uma molécula ex. 2BuOH.

Materiais do tipo zeólito beta contendo Zr e Al foram investigados para a reação do Fur para dar bio-produtos, em 2-BuOH, a 120 °C. Ambos os materiais contendo Zr promoveram a conversão do Fur (Figuras 14 e 15a).

Os produtos reacionais foram FA, 2BMF, AnLs, LA, 2BL e GVL. A Figura 14 mostra o rendimento total de bio-produtos *versus* conversão do Fur. O rendimento total de bio-produtos mais elevado foi observado para (Zr)_{SSIE}-beta (76% de rendimento a 85% de conversão de Fur), e 2BMF foi o predominante (55% de rendimento, Figura 15b). Em geral, o catalisador (Zr)_{SSIE}-beta foi mais seletivo do que o (ZrAl)_{SSIE}-beta, que continha maior razão Al/Zr e dispersão homogénea de zircónio.

O desempenho catalítico de (Zr)_{SSIE}-beta é semelhante ao material contendo estanho reportado recentemente, (Sn)_{SSIE}-beta⁶⁹, que foi preparado a partir do mesmo precursor do (Zr)_{SSIE}-beta, nomeadamente o deAl-beta, e testado em condições reacionais idênticas⁶⁹; para (Sn)_{SSIE}-beta, foi obtido 83% de rendimento total de bio-produtos a 85% de conversão de Fur, e 2BMF era predominante com 58% de rendimento⁶⁹. Uma vantagem

do material (Zr)_{SSIE}-beta é que a sua composição é mais amigável do ponto de vista ambiental do que a do (Sn)_{SSIE}-beta.

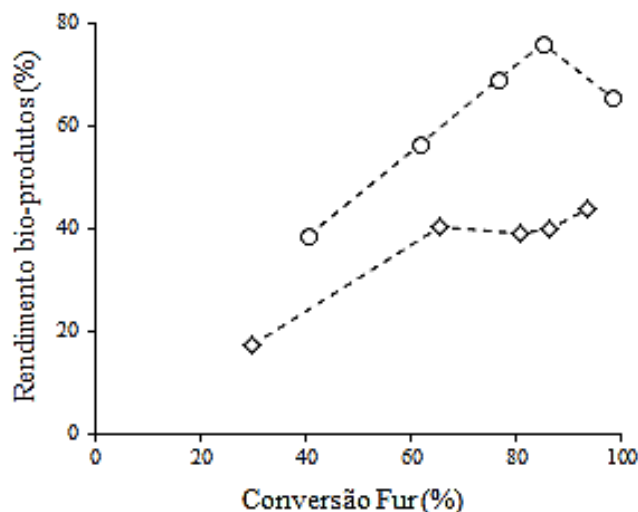


Figura 14. Rendimento total de bio-produtos em função da conversão do Fur. (--○-- (Zr)_{SSIE}-beta e --◇-- (ZrAl)_{SSIE}-beta).

Os resultados catalíticos para (Zr)_{SSIE}-beta podem ser comparados com os reportados por Bui *et al.*¹² para a reação de Fur usando condições reacionais semelhantes, e um material Zr-beta como catalisador (sem alumínio, e preparado por síntese hidrotérmica prolongada à base de HF), ou alternativamente, uma mistura mecânica de Zr-beta com zeólito H-beta (esta mistura é denominada Zr-beta/Al-beta por uma questão de simplicidade: entrada 1, Tabela 3). Os resultados para (Zr)_{SSIE}-beta foram mais semelhantes com os da mistura Zr-beta/Al-beta do que com o catalisador Zr-beta¹². A reação do Fur com 2BuOH na presença de Zr-beta deu uma mistura de FA e 2BMF com um rendimento total de 94%; por outro lado, para a mistura Zr-beta/Al-beta o espectro de bio-produtos formados era semelhante ao do (Zr)_{SSIE}-beta. As maiores semelhanças entre (Zr)_{SSIE}-beta e Zr-beta/Al-beta podem ser devido à coexistência de centros de Zr e de Al para ambos os sistemas reacionais. Contudo, enquanto os rendimentos totais de bio-produtos foram comparáveis para (Zr)_{SSIE}-beta e Zr-beta/Al-beta, os rendimentos individuais eram diferentes, especialmente de GVL (44% para Zr-beta/Al-beta¹², e apenas 4% para (Zr)_{SSIE}-beta às 24 h de reação). As diferenças nos rendimentos individuais podem

ser, pelo menos em parte, devido a diferenças de propriedades físico-químicas entre (Zr)_{SSIE}-beta e Zr-beta/Al-beta (composição, propriedades estruturais e morfológicas).

Na Figura 15 encontram-se representados os perfis de conversão e de rendimento das espécies envolvidas para o modelo cinético relativo a M-1. Na Tabela 6 encontram os valores das constantes cinéticas, com os respetivos intervalos de confiança e erros associados, para a proposta M-1. As estimativas iniciais dos parâmetros do modelo foram obtidas por linearização das equações de concentração *versus* tempo, obtidas por integração analítica das equações de balanço molar às espécies (secção 3). O ajuste do modelo cinético M-1 aos dados experimentais foi razoável, e a função objetivo deu $8.04 \times 10^{-3} \text{ M}^2$ para o (Zr)_{SSIE}-beta e $8.79 \times 10^{-4} \text{ M}^2$ para o (ZrAl)_{SSIE}-beta. A conversão do Fur aumentou de forma exponencial (evolução típica de reações de 1ª ordem) e o rendimento dos bio-produtos, em geral, aumentaram com o tempo reacional.

No caso da curva cinética do Fur (Figura 15a) houve um ligeiro desvio para o ponto experimental de 1 h de reação, mas no global, o modelo descreveu razoavelmente bem os resultados experimentais. Experimentalmente constatou-se que a velocidade inicial da reação do Fur foi mais alta para o (Zr)_{SSIE}-beta ($1.515 \times 10^{-2} \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, calculado com base na conversão para 1 h de reação) do que para o (ZrAl)_{SSIE}-beta ($5.004 \times 10^{-3} \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$), o que correlaciona com a menor razão Si/Zr do primeiro material em relação ao segundo. A dependência do rendimento do 2BMF do tempo reacional (Figura 14b), no caso do catalisador (ZrAl)_{SSIE}-beta, mostrou que este foi um produto intermediário, uma vez que o rendimento aumentou nos instantes iniciais e diminuiu com o evoluir da reação, apresentando um máximo de 65.5% rendimento a 3 horas.

Os perfis das curvas experimentais do rendimento do LA no caso do catalisador (ZrAl)_{SSIE}-beta (Figura 15d) e do rendimento do GVL no caso dos dois catalisadores (Zr)_{SSIE}-beta e (ZrAl)_{SSIE}-beta (Figura 15f), não foram muito bem descritos pelo modelo M-1. O perfil da curva calculada para o rendimento de AnLs (Figura 15c) mostra que há uma tendência para o rendimento diminuir nos instantes finais da reação; isto possivelmente deveu-se ao facto de se ter usado a soma dos isómeros (α -AnL e β -AnL) para a proposta M-1.

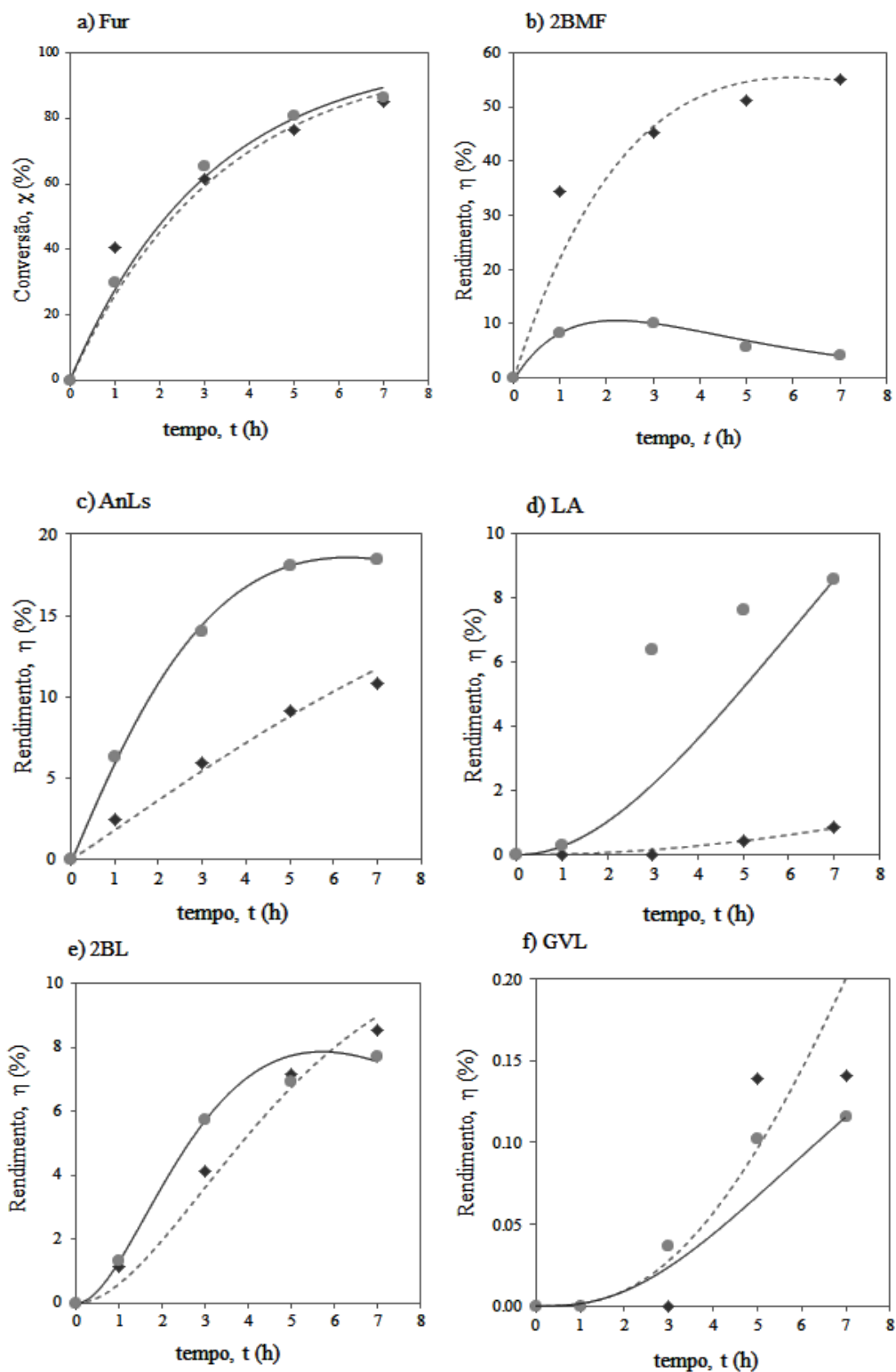


Figura 15. Conversão do Fur e rendimento de bio-produtos, na presença de (Zr)_{SSIE}-beta (◆ experimental; --- modelo M-1) e (ZrAl)_{SSIE}-beta (● experimental; — modelo) ao longo do tempo reacional.

Tabela 6. Constantes cinéticas obtidas para proposta mecanística M-1 e os respetivos erros associados com intervalo de confiança de 90%.

Constantes cinéticas (L·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	(Zr) _{SSIE} -beta	Erro (%) ^b	(ZrAl) _{SSIE} -beta	Erro (%) ^b
$k_1 \pm \Delta k_1$	$(1.065 \pm 0.012) \times 10^{-2}$	1.08	$(0.132 \pm 0.631) \times 10^{-3}$	7.76
$k_2 \pm \Delta k_2$	2.660 ± 0.269	10.10	$(8.832 \pm 1.123) \times 10^{-1}$	12.72
$k_3 \pm \Delta k_3$	$(1.534 \pm 0.128) \times 10^{-1}$	8.35	$(4.153 \pm 0.520) \times 10^{-1}$	12.52
$k_4 \pm \Delta k_4$	$(1.774 \pm 0.035) \times 10^{-3}$	2.00	$(6.785 \pm 0.617) \times 10^{-3}$	9.09
$k_5 \pm \Delta k_5$	$(1.262 \pm 0.027) \times 10^{-3}$	2.11	$(1.107 \pm 0.080) \times 10^{-2}$	7.19
$k_6 \pm \Delta k_6$	$(7.036 \pm 0.816) \times 10^{-4}$	11.59	$(3.398 \pm 0.202) \times 10^{-3}$	5.94
$k_7 \pm \Delta k_7$	$(3.704 \pm 0.223) \times 10^{-6}$	6.03	$(5.625 \pm 0.947) \times 10^{-6}$	16.83
$k_8 \pm \Delta k_8$	$(2.293 \pm 0.294) \times 10^{-4}$	12.82	$(1.167 \pm 0.116) \times 10^{-4}$	9.95
$k_9 \pm \Delta k_9$	$(5.637 \pm 0.094) \times 10^{-4}$	1.66	$(3.924 \pm 0.470) \times 10^{-3}$	11.98
$k_{10} \pm \Delta k_{10}$	-	-	$(1.198 \pm 0.141) \times 10^{-1}$	11.77
$k_{11} \pm \Delta k_{11}$	-	-	$(5.739 \pm 0.717) \times 10^{-3}$	12.49
$k_{12} \pm \Delta k_{12}$	$(5.531 \pm 0.461) \times 10^{-3}$	8.34	$(1.002 \pm 0.143) \times 10^{-4}$	14.26
$k_{13} \pm \Delta k_{13}$	-	-	$(1.062 \pm 0.099) \times 10^{-5}$	9.36
$k_{14} \pm \Delta k_{14}$	$(2.264 \pm 0.283) \times 10^{-4}$	12.48	$(8.096 \pm 0.673) \times 10^{-3}$	0.31
$F_{obj} (M^2)^a$	8.04×10^{-3}		8.79×10^{-4}	

^a Função objetivo baseada na diferença das concentrações (experimentais e calculadas pelos modelos). ^b O erro associado a cada constante de velocidade é dado por $(\Delta k_i/k_i) \times 100$.

Com base numa análise dos perfis de cada um dos isómeros α -AnL e β -AnL, foi sugerida a proposta mecanística M-2 (descrita na secção 3) que contempla uma reação de isomerização entre os dois isómeros. Observou-se experimentalmente que o α -AnL converteu-se em β -AnL ao longo da reação catalítica. De acordo com a literatura, a reação de isomerização de α -AnL dá β -AnL sendo este último isómero mais estável.⁶⁸ Na Figura 16 apresentam-se os perfis de conversão e de rendimento calculados utilizando o modelo

cinético para a proposta mecanística M-2. Na tabela 7 encontram-se as constantes cinéticas aparentes obtidas para a proposta mecanística M-2.

O modelo M2 ajustou-se razoavelmente bem aos resultados experimentais, tendo-se obtido um valor da função objetivo de $7.60 \times 10^{-3} \text{ M}^2$ para o (Zr)_{SSIE}-beta e $7.50 \times 10^{-3} \text{ M}^2$ para o (ZrAl)_{SSIE}-beta (Tabela 7). No caso do modelo M-2, obtiveram valores desprezáveis de k_3 referente ao passo de FA em AnLs. Para os isómeros α -AnL e β -AnL o modelo M-2 descreveu razoavelmente bem a conversão do α -AnL ao longo do tempo (comportando-se como um intermediário) e formação do β -AnL como um produto final. Observou-se melhoria significativa do ajuste relativamente ao LA (Figura 16e). Contudo, os valores de k_1 foram muito semelhantes para os dois materiais, enquanto que experimentalmente, observou-se que a reação inicial do Fur era mais rápida na presença do (Zr)_{SSIE}-beta do que (ZrAl)_{SSIE}-beta. Neste sentido, o modelo M-1 descreveu melhor as diferenças de atividade catalítica inicial dos dois materiais.

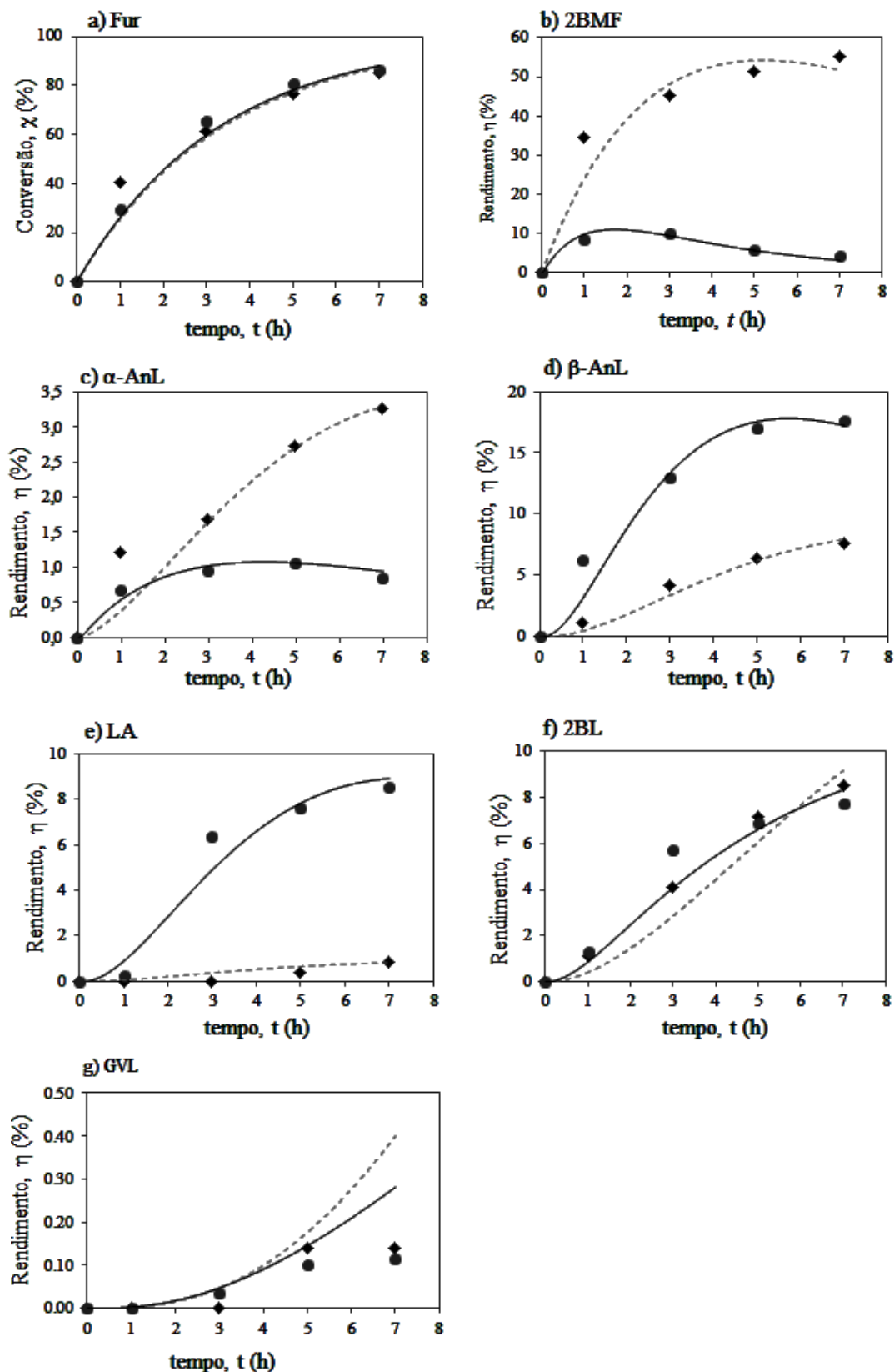


Figura 16. Conversão do Fur e rendimento de bio-produtos, na presença de $(Zr)_{SSIE}\text{-beta}$ (\diamond experimental; --- modelo M-2) e $(ZrAl)_{SSIE}\text{-beta}$ (\bullet experimental; — modelo) ao longo do tempo reacional.

Tabela 7. Constantes cinéticas aparentes obtidas para proposta mecanística M-2 e os respetivos erros associados com intervalo de confiança de 90%.

Constantes cinéticas ($L \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$)	(Zr) _{SSIE} -beta	Erro (%) ^b	(ZrAl) _{SSIE} -beta	Erro (%) ^b
$k_1 \pm \Delta k_1$	$(1.100 \pm 0.044) \times 10^{-2}$	4.01	$(1.140 \pm 0.097) \times 10^{-2}$	8.51
$k_2 \pm \Delta k_2$	23.500 ± 2.197	9.35	$(9.650 \pm 0.982) \times 10^{-1}$	10.18
$k_3 \pm \Delta k_3$	-	-	-	-
$k_4 \pm \Delta k_4$	$(3.130 \pm 0.248) \times 10^{-3}$	7.92	$(2.990 \pm 0.194) \times 10^{-2}$	6.49
$k_5 \pm \Delta k_5$	$(1.240 \pm 0.122) \times 10^{-3}$	9.85	$(5.430 \pm 0.298) \times 10^{-3}$	5.49
$k_6 \pm \Delta k_6$	$(3.750 \pm 0.335) \times 10^{-2}$	8.92	$(1.360 \pm 0.077) \times 10^{-1}$	5.64
$k_7 \pm \Delta k_7$	-	-	$(1.810 \pm 0.169) \times 10^{-3}$	9.34
$k_8 \pm \Delta k_8$	$(5.470 \pm 0.441) \times 10^{-4}$	8.05	$(3.370 \pm 0.310) \times 10^{-4}$	9.20
$k_9 \pm \Delta k_9$	$(7.870 \pm 0.958) \times 10^{-5}$	12.17	$(2.620 \pm 0.227) \times 10^{-5}$	8.66
$k_{10} \pm \Delta k_{10}$	$(2.250 \pm 0.267) \times 10^{-5}$	11.87	$(6.140 \pm 0.787) \times 10^{-1}$	12.82
$k_{11} \pm \Delta k_{11}$	-	-	$(2.190 \pm 0.236) \times 10^{-3}$	10.78
$k_{12} \pm \Delta k_{12}$	$(3.140 \pm 0.451) \times 10^{-3}$	14.36	-	-
$k_{13} \pm \Delta k_{13}$	$(1.470 \pm 0.168) \times 10^{-1}$	11.40	$(1.190 \pm 0.134) \times 10^{-2}$	11.26
$k_{14} \pm \Delta k_{14}$	$(5.060 \pm 0.438) \times 10^{-4}$	8.66	$(5.360 \pm 0.703) \times 10^{-4}$	13.12
$k_{15} \pm \Delta k_{15}$	$(2.010 \pm 0.191) \times 10^{-1}$	9.52	$(5.590 \pm 0.425) \times 10^{-1}$	7.60
$k_{16} \pm \Delta k_{16}$	$(8.070 \pm 0.820) \times 10^{-2}$	10.16	$(3.230 \pm 0.284) \times 10^{-2}$	8.79
$F_{obj}(M^2)^a$	7.60×10^{-3}		1.50×10^{-3}	

^a Função objetivo baseada na diferença das concentrações (experimentais e calculadas pelos modelos). ^b O erro associado a cada constante de velocidade é dado por $(\Delta k_i/k_i) \times 100$.

4.2. Influência das propriedades dos materiais na reação global

As propriedades ácidas dos materiais (Zr)_{SSIE}-beta e (ZrAl)_{SSIE}-beta são semelhantes e portanto, as diferenças de desempenhos catalíticos serão atribuídas aos centros ativos dos materiais. Os centros de alumínio podem ser de Lewis ou de Brönsted, e promoveram as reações ácidas. Contudo, os estudos de RMN MAS ²⁷Al indicaram que estes materiais possuem essencialmente espécies de Al tetraédricas, e portanto podemos considerar que os centros ativos são do tipo ácido de Brönsted. Os centros de Zr podem ser espécies ácidas de Lewis promovendo reações ácidas; por outro lado espécies de Zr tetraédricas são importantes para os passos de redução conforme descrito na secção 1.7.

As constantes cinéticas referentes aos passos de redução e ácidos estão representadas nas Figuras 17, 18 e 19, respetivamente. Na Figura 18, pode-se verificar que, para os dois modelos, a constante cinética correspondente ao passo FA em 2BMF, é elevada, ou seja, FA converte-se essencialmente em 2BMF. Na proposta M-1, FA converte-se também em AnLs. A constante cinética do passo FA-2BMF (k_2) diminui com a diminuição da razão Si/Al, especialmente no caso do modelo M-2.

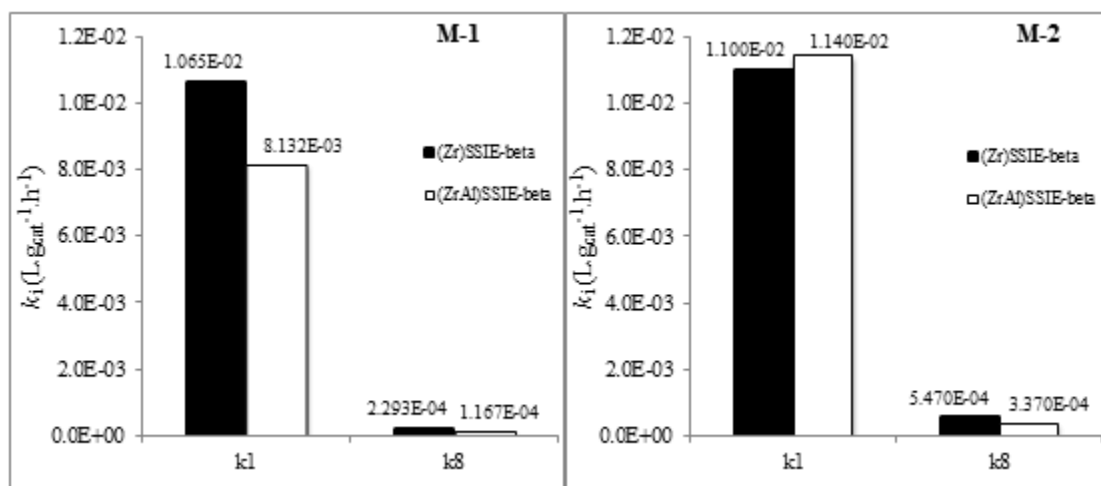


Figura 17. Constantes cinéticas aparentes correspondentes aos passos de redução das propostas M-1 e M-2.

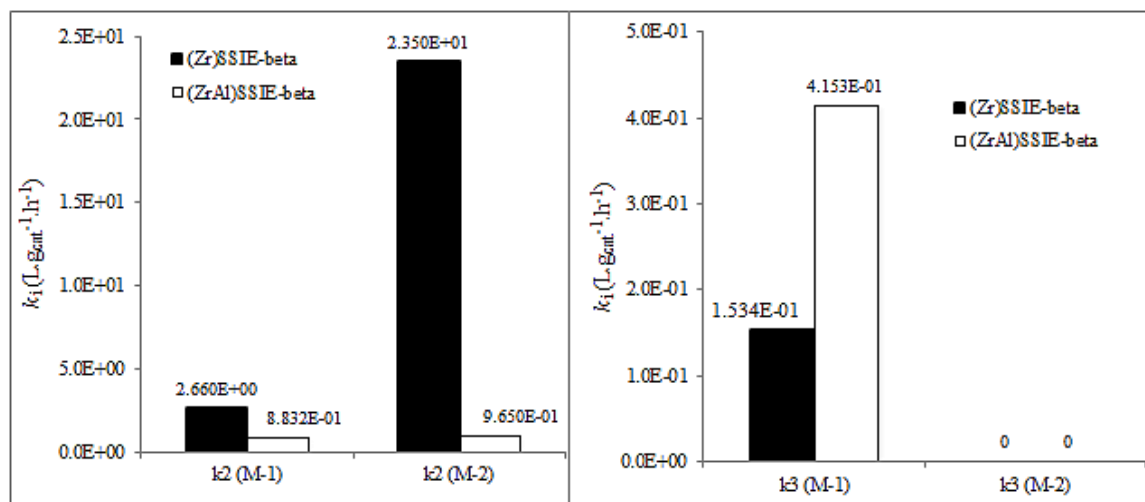


Figura 18. Constantes cinéticas aparentes correspondentes às reações (k_2 e k_3) para os modelos propostos M-1 e M-2.

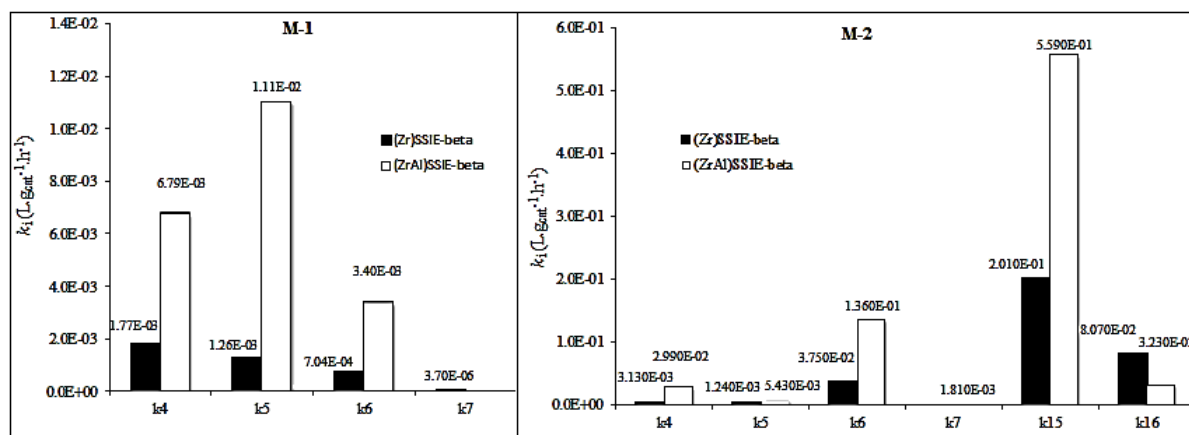


Figura 19. Constantes cinéticas aparentes correspondentes às reações ácidas (k_4 , k_5 , k_6 e k_7) para os modelos propostos M-1 e M-2.

A Figura 20 mostra as relações entre os k_i 's para os passos de reação envolvendo redução (CTH) e para os passos envolvendo catálise ácida, para cada um dos catalisadores multifuncionais contendo Zr e Al, e os resultados foram comparados a razões Si/(Zr+Al) semelhantes (Tabela 5). Para os dois materiais, as constantes cinéticas (obtidas pelos modelos M-1 e M-2,) para os passos de redução: k_1 (Fur-FA, Figuras 20a e 20b) e k_8 (2BL-GVL, Figuras 20c e 20d), aumentaram com a diminuição das razões Si/Zr e Al/Zr, ou seja, aumentando a quantidade de espécies de Zr. No caso da proposta mecanística M-2, os valores de k_1 foram muito semelhantes para os dois materiais (Figure 20).

Para o passo mais rápido FA-2BMF (k_2) observou-se um aumento da constante cinética com a diminuição das razões Si/Zr e Al/Zr, sugerindo que os centros de Zr atuam

como centros ácidos de Lewis neste passo. Esta reação pode ser facilmente promovida por centros ácidos de Zr e de Al.⁶⁹

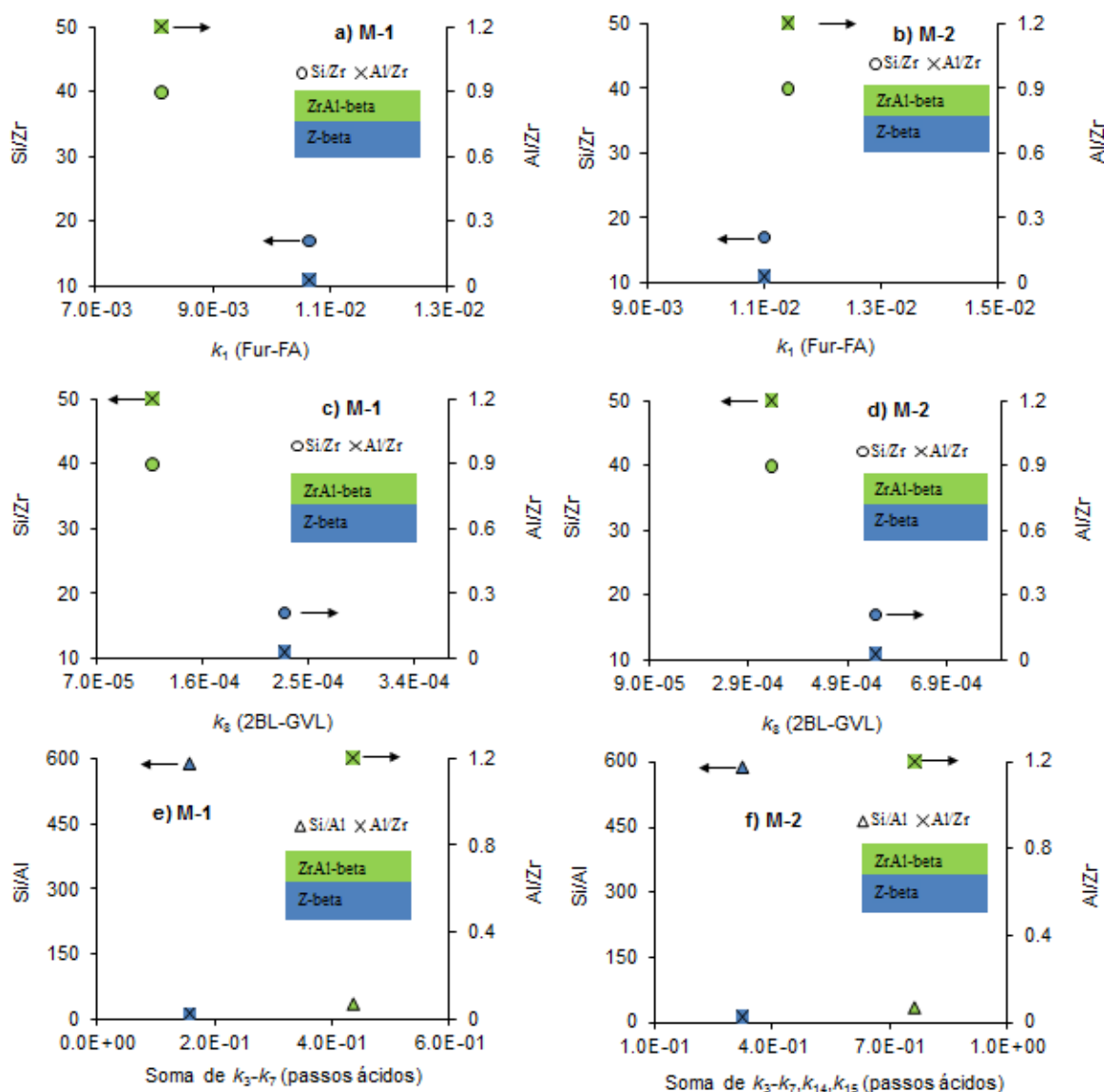


Figura 20. Relações entre k_i 's dos passos envolvendo redução e dos passos envolvendo reações de natureza ácida, para os modelos M-1 e M-2.

As constantes de velocidade globais referentes às reações ácidas (soma de k_i 's com $i \in [3,4,5,6,7]$ para M-1 e $i \in [3,4,5,6,7,14,15]$ para M-2) tenderam a aumentar com o aumento da razão Al/Zr e diminuir com o aumento da razão de Si/Al, ou seja, com uma quantidade crescente de espécies de Al (Figuras 20e e 20f). Por exemplo, para cada um dos materiais, as constantes de velocidade dos passos paralelos, 2BMF-2BL (k_5) e 2BMF-AnLs (k_4), aumentaram com o aumento da razão Al/Zr, sugerindo que os centros de Al

promovem reações de abertura do anel furânico para dar bio-produtos finais (Figura 19). Estes resultados sugerem que a reação global do Fur era promovida pelos centros tetraédricos de Al e de Zr dos catalisadores. No entanto, as constantes cinéticas k_9 - k_{14} das reações secundárias (indesejadas) tenderam a ser mais importantes para os materiais com uma maior razão Al/Zr (Tabelas 6 e 7). Estes resultados mostram a dificuldade de otimizar as quantidades relativas de centros de Zr e de Al dos catalisadores multifuncionais para converter Fur para maior rendimento de bio-produtos finais, como GVL, sem favorecer reações indesejadas.

4.3. Estabilidade catalítica

Estabilidade é um requisito importante para a aplicação de catalisadores amigáveis do ponto de vista ambiental e para evitar o tratamento de efluentes (o que aumentaria os custos do processo global). Os catalisadores em pó originalmente brancos, transformam-se em cor acastanhada durante a reação catalítica, devido à adsorção de subprodutos no catalisador.

O catalisador (Zr)_{SSIE}-beta foi sujeito a tratamento térmico ao ar para eliminar a matéria orgânica (por combustão), e reutilizado em seis *batch* consecutivos (duração de 7 horas por *batch*), sob condições reacionais semelhantes. Mais concretamente depois de 7 horas de reação do Fur, o catalisador sólido foi separado da mistura reacional por centrifugação, lavado com 2-butanol, e seco a 85 °C (o catalisador regenerado era branco). O catalisador foi aquecido a 550 °C durante 3 horas sob ar (velocidade de aquecimento de 1 °C min⁻¹), a fim de remover a matéria orgânica. Para sete *batch* consecutivos (Figura 21) não foram observadas diferenças consideráveis no desempenho catalítico do (Zr)_{SSIE}-beta. A boa estabilidade do (Zr)_{SSIE}-beta (preparado através de SSIE) é comparável à reportada na literatura para uma amostra de Zr-beta preparada por síntese hidrotérmica durante 20 dias, e testado como catalisador para a conversão de LA em meio álcool (o catalisador foi calcinado antes de ser reutilizado)⁵⁹.

As composições dos catalisadores regenerados eram semelhantes às dos respetivos materiais originais (Tabela 8).

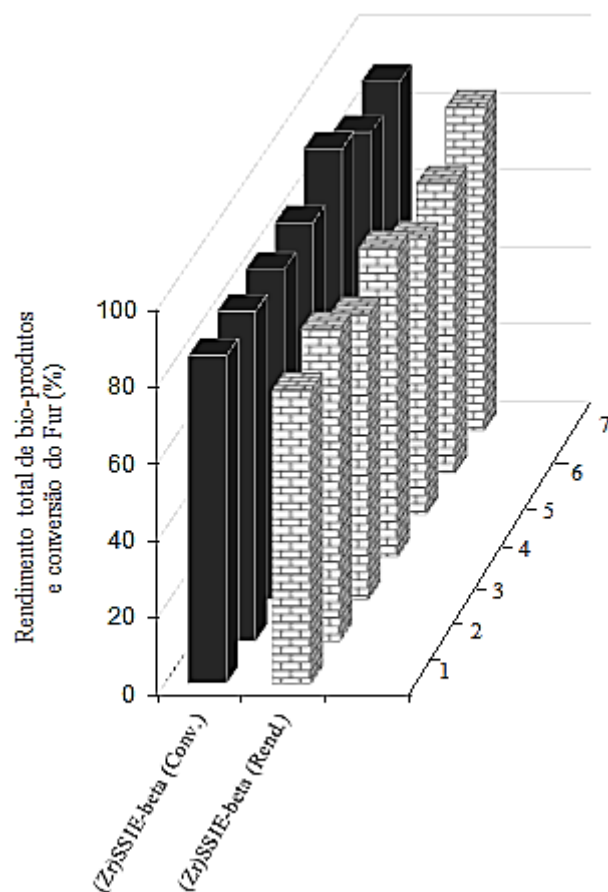


Figura 21. Conversão do Fur e rendimento de bio-produtos para sete *batch* consecutivos.

Tabela 8. Composição dos catalisadores antes e depois da reação.

Amostra	Razões molares (ICP-AES)				Razões atómicas (EDS)			
	Si/Al	Si/Zr	Al/Zr	Si/(Zr+Al)	Si/Al	Si/Zr	Al/Zr	Si/(Zr+Al)
(Zr) _{SSIE} -beta	588	17	0.03	16	501	19	0.04	18
(Zr) _{SSIE} -beta usado	582	17	0.03	17	-	-	-	-
(ZrAl) _{SSIE} -beta	35	40	1.2	19	37	34	0.9	18
(ZrAl) _{SSIE} -beta usado	36	41	1.1	19	-	-	-	-

5. Sinopse global e perspectivas de trabalhos futuros

As comunidades científicas académicas e da indústria química têm-se interessado pela transformação e valorização da biomassa vegetal, a fim de promover mais ativamente o uso de energias renováveis, evitando assim o agravamento do efeito de estufa e, por outro lado, para diminuir a nossa dependência de petróleo, gás natural e outras fontes de energias não renováveis. Os biocombustíveis derivados da biomassa vegetal são vistos como uma alternativa sustentável ao uso de combustíveis fósseis. Idealmente, a combustão de biocombustíveis é neutra no que respeita às emissões de CO₂ para a atmosfera se a quantidade deste gás libertado durante a combustão é igual à quantidade captada pelas plantas durante a fotossíntese.

A conversão de carboidratos (a principal componente da biomassa vegetal) em compostos furânicos e seus derivados constitui uma importante via de valorização química da biomassa. Os carboidratos podem ser convertidos em produtos químicos com diversas aplicações, como, por exemplo, o furfural, considerado um produto químico plataforma por ser um precursor para a síntese de vários bio-produtos de valor acrescentado (ex. álcool furfurílico, éteres furânicos, ácido levulínico e seus ésteres, etc.). Encontram-se disponíveis, na literatura, vários estudos sobre a otimização de condições reacionais e sobre a influência dos tipos de solventes e de catalisadores nas referidas reações catalíticas. Estes estudos são de grande importância para o desenvolvimento de processos catalíticos com melhores desempenhos, bem como estabilidade, seletividade e atividade catalítica. Contudo, existem relativamente poucos estudos sobre o mecanismo reacional global de conversão do Fur em bio-produtos, os efeitos das propriedades dos materiais catalíticos na reação global, e modelação cinética.

Neste trabalho, estudou-se a conversão do Fur em 2-butanol, a 120 °C, na presença de catalisadores heterogêneos multifuncionais num reator descontínuo (velocidade de agitação de 1000 rpm) a operar em condições isotérmicas. Os catalisadores eram microporosos do tipo zeólito beta, e foram preparados através de um processo pós-síntese em dois passos, desaluminação de uma amostra H-beta, seguida de permuta iónica do estado sólido (SSIE) para introduzir Zr (dando (Zr)_{SSIE}-beta com razão molar Al/Zr=0.03 e Si/(Zr+Al)=16), ou Zr e Al (dando (ZrAl)_{SSIE}-beta com razão molar Al/Zr=1.2 e Si/(Zr+Al)=19). Os catalisadores eram nanocristalinos e possuíam elevada área externa, o

que é favorável para que o processo se realizasse em regime cinético e não difusional. A caracterização espectroscópica dos materiais preparados, indicaram que as espécies de Al encontravam-se essencialmente em coordenação tetraédrica.

Os materiais possuíam boa atividade e estabilidade catalítica para a conversão integrada (ácido-redução) do Fur em 2-butanol, para dar os bio-produtos 2BMF, 2BL, AnLs (α -AnL e β -AnL), LA (FA e GVL formaram-se muito pouca quantidade), com rendimentos totais de 76% a 85% de conversão.

Foram propostos dois modelos cinéticos pseudo-homogéneos para as reações envolvidas na conversão do Fur em bio-produtos (secção 2). Os dois modelos contemplam alguns pressupostos; desprezam-se as limitações difusionais, efeitos de desativação catalítica e as reações são consideradas irreversíveis (à exceção do passo de isomerização das AnLs no caso do modelo M-2). Uma diferença entre os modelos M-1 e M-2 é que no segundo caso considerou-se a reação de reversível de isomerização do α -AnL em β -AnL, o que resultou num melhor ajuste aos pontos experimentais para estes bio-produtos e para o LA.

Os estudos de caracterização e catalíticos dos materiais preparados e de modelação cinética ajudaram a estabelecer relações entre a composição dos materiais e suas propriedades catalíticas para diferentes etapas do processo global. Os centros de Zr foram essenciais para a redução do Fur a FA e LE's a GVL; por outro lado, os centros de Al e de Zr desempenharam papéis importantes nos passos intermédios de natureza ácida, especificamente, FA em 2BMF, 2BL, AnLs e LA. Os rendimentos em GVL eram baixos possivelmente devido à reduzida acidez dos materiais para promoveram a formação de 2BL. Estudos realizados anteriormente para um material (Sn)_{SSIE}-beta (semelhante ao (Zr)_{SSIE}-beta), mostraram resultados semelhantes a partir do Fur⁶⁹. Contudo, obtiveram rendimentos em GVL elevados a partir do levulinato de 1-butilo (1BL, 77% de rendimento em GVL a 83% de conversão de 1BL, 120 °C, 24 h)⁶⁹ Estes resultados sugeriram que era necessário um melhor compromisso em termos de propriedades ácidas.

Investigou-se a influência da razão Al/Zr e Si/Zr dos materiais na reação global do Fur, a 120 °C. Para os dois materiais, as constantes cinéticas calculadas com base nos modelos M1 e M2 para os passos de redução (Fur-FA) e (2BL-GVL) aumentaram com a diminuição das razões Si/Zr e Al/Zr, ou seja, aumentando a quantidade de espécies de Zr. O passo mais rápido era FA-2BMF e observou-se um aumento da constante cinética deste

passo com a diminuição das razões Si/Zr e Al/Zr, sugerindo que os centros de Zr atuam como centros ácidos de Lewis neste passo. Uma maior razão Al/Zr favoreceu algumas reações ácidas (ex. a formação de 2BL), mas simultaneamente promoveu reações secundárias.

Os desafios continuam virados para o desenvolvimento de catalisadores heterogéneos multifuncionais ecologicamente amigáveis, com propriedades físico-químicas ótimas para uma eficiente conversão em *batch* do Fur para dar bio-produtos, tal como o GVL. Por outro lado, seria interessante investigar estes processos em reator contínuo.

6. Bibliografia

- (1) **Hall, D. O.; Scrase, J. I.** *Will Biomass be the Environmentally Friendly Fuel of the Future? Biomass and Bioenergy* **1998**, 15, 357–367.
- (2) **Escobar, J. C.; Lora, E. S.; Venturini, O. J.; Yáñez, E. E.; Castillo, E. F.; Almazan, O.** *Biofuels: Environment, technology and food security. Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**, 13 (6-7), 1275–1287.
- (3) **Vedernikovs, N.; State, L.; Chemistry, W.; Kampars, V.** *Changes in the Birch Wood Lignocellulose Composition in the Pretreatment Process.* **2010**, 22, 68–73.
- (4) *Directiva 2001/77/CE do Parlamento Europeu e do Conselho. Jornal Oficial das Comunidades Europeias.* **2001**, 6.
- (5) *Motor de Inovação. Energias renováveis, Inegi,* **2011**, 1–24.
- (6) **Jong, R.; Wolter E. R. V. R.; Kamm, B.; Gruber, P. R.; Kamm, M.** *Biorefineries for the Chemical Industry -A Dutch Point of View in: Biorefineriesn Industrial Processes and Products; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany; 2006.*
- (7) **Petrus, L.; Noordermeer, M. A.** *Biomass to biofuels, a chemical perspective. Green Chem.* **2006**, 8 (10), 861–867.
- (8) **Mäki-Arvela, P.; Holmbom, B.; Salmi, T.; Murzin, D. Y.** *Recent Progress in Synthesis of Fine and Specialty Chemicals from Wood and Other Biomass by Heterogeneous Catalytic Processes. Catal. Rev.* **2007**, 49 (3), 197–340.
- (9) Dutta, S. Catalytic materials that improve selectivity of biomass conversions. *RSC Adv.* **2012**, 2 (33), 12575–12593.
- (10) **Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R.** *”Catálise Heterogénea”; Fundação Calouste Gulbenkian, 2^a Edição. 1987.*
- (11) **Rinaldi, R.; Schüth, F.** *Design of solid catalysts for the conversion of biomass. Energy Environ. Sci.* **2009**, 2 (6), 610–626.
- (12) **Bui, L.; Luo, H.; Gunther, W. R.; Román-Leshkov, Y.** *Domino reaction catalyzed by zeolites with Brønsted and Lewis acid sites for the production of γ -valerolactone from furfural. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, 52 (31), 8022–8025.
- (13) **Hayes, D. J.** *An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. Catal. Today* **2009**, 145 (1-2), 138–151.

- (14) **Ragauskas, A. J.; Williams, C. K.; Davison, B. H.; Britovsek, G.; Cairney, J.; Eckert, C. A.; Jr, W. J. F.; Hallett, J. P.; Leak, D. J.; Liotta, C. L.** *The Path Forward for Biofuels*. **2006**, 311, 484–489
- (15) **Panwar, N. L.; Kothari, R.; Tyagi, V. V.** *Thermo chemical conversion of biomass – Eco friendly energy routes*. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, 16 (4), 1801–1816.
- (16) **Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Andersen, L. K.; Vassileva, C. G.; Morgan, T. J.** *An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass fuel*. **2012**, 94, 1–33.
- (17) **Dale, V. H.; Kline, K. L.; Wiens, J.; Fargione, J.** *Biofuels : Implications for Land Use and Biodiversity*. *The Ecological Society of America*. **2010**.
- (18) **Demirbas, A.** *Progress and recent trends in biofuels*. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2007**, 33 (1), 1–18.
- (19) **Demirbas, A.** *Competitive liquid biofuels from biomass*. *Appl. Energy* **2011**, 88 (1), 17–28.
- (20) **Naik, S. N.; Goud, V. V.; Rout, P. K.; Dalai, A. K.** *Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review*. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, 14 (2), 578–597.
- (21) **Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A.** *Catalytic conversion of biomass to biofuels*. *Green Chem.* **2010**, 12 (9), 1493–1513.
- (22) **Sjostrom, E.** *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*; Academic Press, Inc. (London) LTD, **1981**.
- (23) **Gírio, F. M.; Fonseca, C.; Carvalheiro, F.; Duarte, L. C.; Marques, S.; Bogel-Lukasik, R.** *Hemicelluloses for fuel ethanol: A review*. *Bioresour. Technol.* **2010**, 101 (13), 4775–4800.
- (24) **Kelloway, A.; Daoutidis, P.** *Process Synthesis of Biorefineries: Optimization of Biomass Conversion to Fuels and Chemicals*. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 5261–5273.
- (25) **Shuttleworth, P. S.; De bruyn, M.; Parker, H. L.; Hunt, a. J.; Budarin, V. L.; Matharu, a. S.; Clark, J. H.** *Applications of nanoparticles in biomass conversion to chemicals and fuels*. *Green Chem.* **2014**, 16 (2), 573.
- (26) **Cherubini, F.; Wellisch, M.; Willke, T.** *Toward a common classification approach for biorefinery systems*. **2009**, 534–546.
- (27) **Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A.** *Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering*. *Chem. Rev.* **2006**, 106 (9), 4044–4098.

- (28) **De Jong, W.; Marcotullio, G.** *Overview of Biorefineries based on Co-Production of Furfural , Existing Concepts and Novel Developments. Int. J. Chem. React. Eng.* **2010**, 8, 27.
- (29) **Lange, J.-P.; van der Heide, E.; van Buijtenen, J.; Price, R.** *Furfural: A promising platform for lignocellulosic biofuels. ChemSusChem* **2012**, 5 (1), 150–166.
- (30) **Dutta, S.; De, S.; Saha, B.; Alam, M. I.** *Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels. Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2 (10), 2025–2036.
- (31) **Win, D. T.** *Furfural – Gold from Garbage. Fac. Sci. Technol. Assumpt. Univ.* **2005**, 8 (4), 185–190.
- (32) **Wondur Business and Technology Services.** *Furfural Chemicals and Biofuels from Agriculture.* **2006**.
- (33) **Xing, R.; Qi, W.; Huber, G. W.** *Production of furfural and carboxylic acids from waste aqueous hemicellulose solutions from the pulp and paper and cellulosic ethanol industries. Energy Environ. Sci.* **2011**, 4 (6), 2193–2205.
- (34) **Alonso, D. M.; Wettstein, S. G.; Mellmer, M. A.; Gurbuz, E. I.; Dumesic, J. A.** *Integrated conversion of hemicellulose and cellulose from lignocellulosic biomass. Energy Environ. Sci.* **2013**, 6 (1), 76–80.
- (35) **Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.** *Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. Green Chem.* **2014**, 16 (2), 516–547.
- (36) **Tang, X.; Chen, H.; Hu, L.; Hao, W.; Sun, Y.; Zeng, X.; Lin, L.; Liu, S.** *Conversion of biomass to γ -valerolactone by catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate over metal hydroxides. Appl. Catal. B Environ.* **2014**, 147, 827–834.
- (37) **Ding, D.; Wang, J.; Xi, J.; Liu, X.; Lu, G.; Wang, Y.** *High-yield production of levulinic acid from cellulose and its upgrading to γ -valerolactone. Green Chem.* **2014**, 16 (8), 3846–3853.
- (38) **Al-Shaal, M. G.; Hausoul, P. J. C.; Palkovits, R.** *Efficient, solvent-free hydrogenation of α -angelica lactone catalysed by Ru/C at atmospheric pressure and room temperature. Chem. Commun.* **2014**, 50 (71), 10206–10209.
- (39) **Yan, K.; Lafleur, T.; Jarvis, C.; Wu, G.** *Clean and selective production of γ -valerolactone from biomass-derived levulinic acid catalyzed by recyclable Pd nanoparticle catalyst. J. Clean. Prod.* **2014**, 72, 230–232.

- (40) **Luo, H. Y.; Consoli, D. F.; Gunther, W. R.; Román-Leshkov, Y.** *Investigation of the reaction kinetics of isolated Lewis acid sites in Beta zeolites for the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of methyl levulinate to γ -valerolactone.* *J. Catal.* **2014**, 320, 198–207.
- (41) **Bah, J.; Naidu, V. R.; Teske, J.; Franzén, J.** *Carbocations as Lewis Acid Catalysts: Reactivity and Scope.* *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357 (1), 148–158.
- (42) **Gürbüz, E. I.; Gallo, J. M. R.; Alonso, D. M.; Wettstein, S. G.; Lim, W. Y.; Dumesic, J. A.** *Conversion of Hemicellulose into Furfural Using Solid Acid Catalysts in γ -Valerolactone.* *Angew. Chemie* **2013**, 125 (4), 1308–1312.
- (43) **Wise, N. J.; Williams, J. M. J.** *Oxidation of alcohols by transfer hydrogenation: driving the equilibrium with an intramolecular trap.* *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48 (21), 3639–3641.
- (44) **Chia, M.; Dumesic, J. A.** *Liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and cyclization of levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over metal oxide catalysts.* *Chem. Commun.* **2011**, 47 (44), 12233–12235.
- (45) **Corma, A.** *Water-resistant solid Lewis acid catalysts: Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite.* *J. Catal.* **2003**, 215 (2), 294–304.
- (46) **Mravec, D.; Hudec, J.; Janotka, I.** *Some Possibilities of Catalytic and Noncatalytic Utilization of Zeolites.* *Chem Pap.* **2005**, 59 (1), 62–69.
- (47) **Weitkamp, J.; Puppe, L.** *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and applications;* Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. **1999**.
- (48) **Brus, J.; Kobera, L.; Schoefberger, W.; Urbanová, M.; Klein, P.; Sazama, P.; Tabor, E.; Sklenak, S.; Fishchuk, A. V.; Dědeček, J.** *Structure of Framework Aluminum Lewis Sites and Perturbed Aluminum Atoms in Zeolites as Determined by $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ REDOR (3Q) MAS NMR Spectroscopy and DFT/Molecular Mechanics.* *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, 54 (2), 541–545.
- (49) **Wolf, P.; Valla, M.; Rossini, A. J.; Comas-Vives, A.; Núñez-Zarur, F.; Malaman, B.; Lesage, A.; Emsley, L.; Copéret, C.; Hermans, I.** *NMR signatures of the active sites in Sn- β zeolite.* *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, 53 (38), 10179–10183.
- (50) **Kubička, D.; Kikhtyanin, O.** *Opportunities for zeolites in biomass upgrading—Lessons from the refining and petrochemical industry.* *Catal. Today* **2014**, 243, 10–22.
- (51) **Faba, L.; Kusema, B. T.; Murzina, E. V.; Tokarev, A.; Kumar, N.; Smeds, A.; Díaz, E.; Ordóñez, S.; Mäki-Arvela, P.; Willför, S.** *Hemicellulose hydrolysis and*

- hydrolytic hydrogenation over proton- and metal modified beta zeolites. Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 189, 189–199.
- (52) **Wolf, P.; Hammond, C.; Conrad, S.; Hermans, I.** *Post-synthetic preparation of Sn-, Ti- and Zr-beta: a facile route to water tolerant, highly active Lewis acidic zeolites. Dalton Trans.* **2014**, 43 (11), 4514–4519.
- (53) **Stekrova, M.; Kumar, N.; Díaz, S. F.; Mäki-Arvela, P.; Murzin, D. Y.** *H- and Fe-modified zeolite beta catalysts for preparation of trans-carveol from α -pinene oxide. Catal. Today.* **2015**, 241, 237–245.
- (54) **Manjunathan, P.; Maradur, S. P.; Halgeri, A. B.; Shanbhag, G. V.** *Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite. J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, 396, 47–54.
- (55) **García-Muñoz, R. A.; Serrano, D. P.; Vicente, G.; Linares, M.; Vitvarova, D.; Čejka, J.** *Remarkable catalytic properties of hierarchical zeolite-Beta in epoxide rearrangement reactions. Catal. Today.* **2015**, 243, 141–152.
- (56) **Gallo, J. M. R.; Alonso, D. M.; Mellmer, M. a.; Yeap, J. H.; Wong, H. C.; Dumesic, J. A.** *Production of Furfural from Lignocellulosic Biomass Using Beta Zeolite and Biomass-Derived Solvent. Top. Catal.* **2013**, 56 (18-20), 1775–1781.
- (57) **Yang, Z.; Huang, Y.-B.; Guo, Q.-X.; Fu, Y.** *RANEY[®] Ni catalyzed transfer hydrogenation of levulinate esters to γ -valerolactone at room temperature. Chem. Commun.* **2013**, 49 (46), 5328–5330.
- (58) **Song, J.; Wu, L.; Zhou, B.; Zhou, H.; Fan, H.; Yang, Y.; Meng, Q.; Han, B.** *A new porous Zr-containing catalyst with a phenate group: an efficient catalyst for the catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone. Green Chem.* **2015**, 17 (3), 1626–1632.
- (59) **Wang, J.; Jaenicke, S.; Chuah, G.-K.** *Zirconium–Beta zeolite as a robust catalyst for the transformation of levulinic acid to γ -valerolactone via Meerwein–Ponndorf–Verley reduction. RSC Adv.* **2014**, 4 (26), 13481–13489.
- (60) **Tang, X.; Hu, L.; Sun, Y.; Zhao, G.; Hao, W.; Lin, L.** *Conversion of biomass-derived ethyl levulinate into γ -valerolactone via hydrogen transfer from supercritical ethanol over a ZrO₂ catalyst. RSC Adv.* **2013**, 3 (26), 10277–10284.
- (61) **Sudhakar, M.; Lakshmi Kantam, M.; Swarna Jaya, V.; Kishore, R.; Ramanujachary, K. V.; Venugopal, A.** *Hydroxyapatite as a novel support for Ru in the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. Catal. Commun.* **2014**, 50, 101–104.

- (62) **Rong, Z.; Sun, Z.; Wang, L.; Lv, J.; Wang, Y.; Wang, Y.** *Efficient Conversion of Levulinic Acid into γ -Valerolactone over Raney Ni Catalyst Prepared from Melt-quenching Alloy. Catal. Letters.* **2014**, 144 (10), 1766–1771.
- (63) **Jia, C.; Massiani, P.; Beaunier, P.; Barthomeuf, D.** *Solid-state exchange of lanthanum in beta zeolite. Appl. Catal. A Gen.* **1993**, 106 (2), L185–L191.
- (64) **Lima, S.; Antunes, M. M.; Fernandes, A.; Pillinger, M.; Ribeiro, M. F.; Valente, A. A.** *Catalytic cyclodehydration of xylose to furfural in the presence of zeolite H-Beta and a micro/mesoporous Beta/TUD-1 composite material. Appl. Catal. A Gen.* **2010**, 388 (1-2), 141–148.
- (65) **Zhu, Y.; Chuah, G. K.; Jaenicke, S.** *Selective Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of α , β -unsaturated aldehydes over Zr-zeolite beta. J. Catal.* **2006**, 241 (1), 25–33.
- (66) **Beers, A. E. W.; Van Bokhoven, J. A.; De Lathouder, K. M.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.** *Optimization of zeolite Beta by steaming and acid leaching for the acylation of anisole with octanoic acid: A structure-activity relation. J. Catal.* **2003**, 218 (2), 239–248.
- (67) **Manzer, L.-E.** *Preparation of levulinic acid esters from alpha-angelica lactone and alcohols. E. I. Du Pont de Memours and Company.* **2005**, 1–12
- (68) **Dumesic, J. A.; West, R. M.** *Prodution of methyl-vinyl ketone from levulinc acid. Wisconsin Alumni Research Foundation.* **2011**, 1–18.
- (69) **Antunes, M. M.; Lima, S.; Neves, P.; Magalhaes, A. L.; Fazio, E.; Fernandes, A.; Neri, F.; Silva, C. M.; Rocha, S.; Ribeiro, M. F.; Pillinger, M.; Urakawa, A.; Valente, A. A.** *One-pot conversion of furfural to useful bio-products of a Sn,Al-containing zeolite beta catalyst prepared via post-synthesis routes. J. Catal.* **2015**, 329, 522–537.
- (70) **Ferreira, L. R.; Lima, S.; Neves, P.; Antunes, M. M.; Rocha, S. M.; Pillinger, M.; Portugal, I.; Valente, A. A.** *Aqueous phase reactions of pentoses in the presence of nanocrystalline zeolite beta: Identification of by-products and kinetic modelling. Chem. Eng. J.* **2013**, 215-216, 772–783.
- (71) **Neves, P.; Lima, S.; Pillinger, M.; Rocha, S. M.; Rocha, J.; Valente, A. A.** *Conversion of furfuryl alcohol to ethyl levulinate using porous aluminosilicate acid catalysts. Catal. Today.* **2013**, 218-219, 76–84.
- (72) **Zhao, G.; Hu, L.; Sun, Y.; Zeng, X.; Lin, L.** *Conversion of Biomass-Derived Furfuryl Alcohol into Ethyl Levulinate Catalyzed by Solid Acid in Ethanol.* **2014**, 9 (2), 2634–2644.

7. Anexos

7.1. Anexo A: Métodos de caracterização e análise dos catalisadores

As análises de espectrometria de raios-X de energia dispersiva (EDS) e mapeamentos dos elementos (Zr, Al, Si) foram obtidos num microscópio, *Hitachi SU-70 SEM*, com um detetor, *Bruker QUANTAX 400*, operando a 20 kV.

Medições por ICP-AES foram realizadas utilizando um espectrómetro de ICP-OES *Horiba Jobin Yvon*.

Isotérmicas de adsorção-dessorção com nitrogénio foram medidas a -196°C num *Autosorb-iQ (Quantochrome Instruments)*. Antes da medição, os sólidos foram isentos de gases, a 300°C durante 12 h, sob vácuo, utilizando uma bomba turbomolecular *HiPace 80* de *Pfeiffer*. As seguintes propriedades de textura dos materiais foram determinadas a partir das isotérmicas de adsorção de N_2 : área específica da superfície (S_{BET}) utilizando a equação de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), o volume total de poros à pressão relativa (p/p_0) de ca. 0.98, e a área de superfície externa (S_{ext}) e o volume de microporos (V_{micro}) utilizando o método t-plot.

Os espectros de RMN Al^{27} MAS de $(\text{Zr})_{\text{SSIE}}$ -beta foram registados a 182.432 MHz utilizando um espectrómetro, *Bruker Avance III HD 700 (16.4 T)*, de pulso único, atraso de reciclo de 1 s, e velocidade de rotação de 14 kHz. Para $(\text{ZrAl})_{\text{SSIE}}$ -beta os espectros foram registados a 104.26 MHz utilizando um espectrómetro, *Bruker Avance III HD 400 (9.4 T)*, com um tempo de contato de 3 ms, atraso de reciclo de 1 s, e velocidade de rotação de 13 kHz.

7.2. Anexo B: Programação em MatLab para a modelação cinética

Os modelos cinéticos descritos na secção 3 foram desenvolvidos em MatLab. Apresenta-se o exemplo de cálculo para o modelo M-2 e o catalisador (Zr)_{SSIE}-beta.

```
function Fur_bio_produtos_Zr_ssie_beta()

clc
clear all

%%===== END OF PROBLEM SPECIFICATIONS
=====

% time intervals

texp= [0 1 3 5 7];

% Catalyst:Zr-Beta-1
% -----
% % Distribuição da concentração das espécies
% %      y(1)  y(2)  y(3)    y(4)  y(5)   y(6)      y(7)    y(8)    y(9)
% %      Fur   FA   2BMF  alfa_AnL beta_AnL LA      2BL     GVL    St Total
yexp=[0.45 0    0    0    0    0    0    0    0
0.2679 0.0027 0.1549 0.0054 0.0054 0    0.0051 0    0.0085
0.1731 0.0042 0.2041 0.0076 0.0191 0    0.0185 0    0.0234
0.1053 0.0032 0.2307 0.0123 0.0290 0.0019 0.0322 0.0006 0.0349
0.0678 0.0030 0.2478 0.0147 0.0340 0.0038 0.0383 0.0006 0.0398];
% 0.02995    0.00387 0.01435 0.002867147 0.08425 0.04006 0.04410
0.00692720 0.22363]; Resultados experimentais para 24 horas

%% Estimativas iniciais

params0 = [0.267785
196.231
0
0.0532824
0.0507412
0.080354
1.61561e-006
0.00416324
0.0214377
0.00602473
5.75843e-005
0.000839152
0.0879458
0.135074
3.58186
1.22566];

L_b = [0.99*params0(1) 0.1*params0(2) 0.1*params0(3) 0.1*params0(4) ...
```



```

0.1*params0(5) 0.1*params0(6) 0.1*params0(7) 0.1*params0(8) ...
0.1*params0(9) 0.1*params0(10) 0.1*params0(11) 0.1*params0(12) ...
0.1*params0(13) 0.1*params0(14) 0.01*params0(15) 0.01*params0(16)];

U_b = [1.1*params0(1) 10*params0(2) 100*params0(3) 100*params0(4) ...
100*params0(5) 100*params0(6) 100*params0(7) 100*params0(8) ...
100*params0(9) 100*params0(10) 100*params0(11) 100*params0(12) ...
100*params0(13) 100*params0(14) 1.5*params0(15) 100*params0(16)];

options1 = optimset;
% Modify options setting
options1 = optimset(options1,'Display','notify');
options1 = optimset(options1,'MaxIter',500000);
options1 = optimset(options1,'MaxFunEvals',1000000);
options1 = optimset(options1,'TolX',1e-8);
options1 = optimset(options1,'TolFun',1e-10);
options1 = optimset(options1,'Algorithm','active-set');

[params_otim,fval,exitflag1,output] = ...
    fmincon(@(params)myfun1(params, texp, yexp),
params0,[],[],[],[],[L_b],[U_b],[],options1);

params_otim

%% Figuras Finais

tspan = linspace(min(texp), max(texp), 500);

[tout,ycalc] = ode15s(@mechanism,tspan,[0.45 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0],[],params_otim);

%% -----

% Representação dos Dados Experimentais

% Fur    % 2BMF    % AnLs    % LA    % 2-BL    % GVL
plot(texp, yexp(:,1), 'ok', texp, yexp(:,3), 'dk', texp, yexp(:,4)+
yexp(:,5), '^k', texp, yexp(:,6), 'sk', texp, yexp(:,7), 'pk', texp,
yexp(:,8), 'xk')
legend('Fur', '2BMF', 'AnLs', 'LA', '2BL', 'GVL')

hold on

% Representação dos resultados calculados

% Fur    % 2BMF    % anLs    % LA    % 2-BL    % GVL
plot(tspan, ycalc(:,1), '-k', tspan, ycalc(:,3), '-k', tspan, ycalc(:,4)+
ycalc(:,5), '-k', tspan, ycalc(:,6), '-k', tspan, ycalc(:,7), '-k',
tspan, ycalc(:,8), '-k')
% legend('Fur', '2BMF', 'AnLs', 'LA', '2BL', 'GVL')
xlabel('\itt (h)')
ylabel('\itC_{\iti} (M)')
axis([-0.05 24.1 0 0.5])

```

```

%% Cálculo da Fobj só para Fur, 2BMF, AnLs, LA, 2BL, GVL

[tout1,ycalc1] = ode15s(@mechanism,texp,[0.45 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0],[],params_otim);

% FOBj 2
yf1_2 = (ycalc1(1:end,1) - yexp(1:end,1)); % Fur
yf3_2 = (ycalc1(1:end,3) - yexp(1:end,3)); % 2BMF
yf4_2 = (ycalc1(1:end,4) - yexp(1:end,4)); % a-AnL
yf5_2 = (ycalc1(1:end,5) - yexp(1:end,5)); % b-AnL
yf6_2 = (ycalc1(1:end,6) - yexp(1:end,6)); % LA
yf7_2 = (ycalc1(1:end,7) - yexp(1:end,7)); % 2BL
yf8_2 = (ycalc1(1:end,8) - yexp(1:end,8)); % GVL

J_12 = sum(yf1_2.^2);
% J_2 = sum(yf2.^2);
J_32 = sum(yf3_2.^2);
J_42 = sum(yf4_2.^2);
J_52 = sum(yf5_2.^2);
J_62 = sum(yf6_2.^2);
J_72 = sum(yf7_2.^2);
J_82 = sum(yf8_2.^2);

Fobj2 = J_12 + J_32 + J_42 + J_52 + J_62 + J_72 + J_82

end

%% -----

function yf = myfun1(params, texp, yexp)

tspan = texp;

[tout,yout] = ode15s(@mechanism,tspan,[0.45 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0],[],params);

coef = params;

%% -----

figure(1)

% Fur
subplot(3,3,1); plot(texp, yexp(:,1), 'dk', tspan, yout(:,1), '-k')
title(['Fur'])
xlabel('\itt (h)')
ylabel('Concentration (M)')

% 2-BMF
subplot(3,3,2); plot(texp, yexp(:,3), 'db', tspan, yout(:,3), '-b')
title(['2-BMF'])
xlabel('\itt (h)')
ylabel('Concentration (M)')

```

```

% aAnL + bAnL
subplot(3,3,3); plot(texp, yexp(:,4)+ yexp(:,5), 'dk', tspan, yout(:,4) +
yout(:,5), '-k')
title(['AnLs'])
xlabel('\itt (h)')
ylabel('Concentration (M)')

% aAnL
subplot(3,3,4); plot(texp, yexp(:,4), 'dk', tspan, yout(:,4), '-k')
title(['\alpha-AnL'])
xlabel('\itt (h)')
ylabel('Concentration (M)')

% bAnL
subplot(3,3,5); plot(texp, yexp(:,5), 'dk', tspan, yout(:,5), '-k')
title(['\beta-AnL'])
xlabel('\itt (h)')
ylabel('Concentration (M)')

% LA
subplot(3,3,6); plot(texp, yexp(:,6), 'dr', tspan, yout(:,6), '-r')
title(['LA'])
xlabel('\itt (h)')
ylabel('Concentration (M)')

% 2-BL
subplot(3,3,7); plot(texp, yexp(:,7), 'db', tspan, yout(:,7), '-b')
title(['2-BL'])
xlabel('\itt (h)')
ylabel('Concentration (M)')

% GVL
subplot(3,3,8); plot(texp, yexp(:,8), 'dk', tspan, yout(:,8), '-k')
title(['GVL'])
xlabel('\itt (h)')
ylabel('Concentration (M)')

% St Total
StTot_calc = yout(:,9) + yout(:,10) + yout(:,11) + yout(:,12) +
yout(:,13) + yout(:,14);
subplot(3,3,9); plot(texp, yexp(:,9), 'dr', tspan, StTot_calc, '-r')
title(['St_{Total}'])
xlabel('\itt (h)')
ylabel('Concentration (M)')
-----
% FOBj 2
yf1 = (yout(1:end,1) - yexp(1:end,1))./max(yexp(1:end,1)); % Fur
yf3 = (yout(1:end,3) - yexp(1:end,3))./max(yexp(1:end,3)); % 2BMF
yf4 = (yout(1:end,4) - yexp(1:end,4))./max(yexp(1:end,4)); % aAnLs
yf5 = (yout(1:end,5) - yexp(1:end,5))./max(yexp(1:end,5)); % bAnLs
yf6 = (yout(1:end,6) - yexp(1:end,6))./max(yexp(1:end,6)); % LA
yf7 = (yout(1:end,7) - yexp(1:end,7))./max(yexp(1:end,7)); % 2BL
yf8 = (yout(1:end,8) - yexp(1:end,8))./max(yexp(1:end,8)); % GVL
yf9 = ((yout(1:end,9) + yout(1:end,10) + yout(1:end,11) + ...
yout(1:end,12) + yout(1:end,13) + yout(:,14)) -
yexp(1:end,9))./max(yexp(1:end,9)); % St Total

```

```

J_1 = sum(yf1.^2);
J_3 = sum(yf3.^2);
J_4 = sum(yf4.^2);
J_5 = sum(yf5.^2);
J_6 = sum(yf6.^2);
J_7 = sum(yf7.^2);
J_8 = sum(yf8.^2);
J_9 = sum(yf9.^2);

yf = J_1 + 40*J_3 + 100*J_4 + 100*J_5 + 50*J_6 + 10*J_7 + 1*J_8 + 10*J_9

% % FOBj 2
yf1 = (yout(1:end,1) - yexp(1:end,1)); % Fur
yf3 = (yout(1:end,3) - yexp(1:end,3)); % 2BMF
yf4 = (yout(1:end,4) - yexp(1:end,4)); % aAnLs
yf5 = (yout(1:end,5) - yexp(1:end,5)); % bAnLs
yf6 = (yout(1:end,6) - yexp(1:end,6)); % LA
yf7 = (yout(1:end,7) - yexp(1:end,7)); % 2BL
yf8 = (yout(1:end,8) - yexp(1:end,8)); % GVL
yf9 = ((yout(1:end,9) + yout(1:end,10) + yout(1:end,11) + ...
        yout(1:end,12) + yout(1:end,13) + yout(:,14)) - yexp(1:end,9)); % St
Total
J_1 = sum(yf1.^2);
J_3 = sum(yf3.^2);
J_4 = sum(yf4.^2);
J_5 = sum(yf5.^2);
J_6 = sum(yf6.^2);
J_7 = sum(yf7.^2);
J_8 = sum(yf8.^2);
J_9 = sum(yf9.^2);

yf = J_1 + 100*J_3 + 1000*J_4 + 1000*J_5 + 100*J_6 + 100*J_7 + 10*J_8 +
10*J_9;

end

%*****
%Função do sistema dinâmico

function dy = mechanism(t,y,p)

dy=zeros(14,1); %Initialize the state variables

% Fur
dy(1) = -(p(1) + p(9))*y(1);

% FA
dy(2) = p(1)*y(1) - (p(2) + p(3) + p(10))*y(2);

% 2BMF
dy(3) = p(2)*y(2) - (p(4) + p(5) + p(11))*y(3);

% aAnL (alfa-angelica lactone)
dy(4) = p(3)*y(2) + p(4)*y(3) + p(16)*y(5) - (p(6) + p(12) + p(15))*y(4);

```

```

% bAnL (beta-angelica lactone)
dy(5) = p(15)*y(4) - p(16)*y(5);

% LA
dy(6) = p(6)*y(4) - (p(7) + p(13))*y(6);

% 2BL
dy(7) = p(5)*y(3) + p(7)*y(6) - (p(8) + p(14))*y(7);

% GVL
dy(8) = p(8)*y(7);

% Produtos de decomposição

% DFur
dy(9) = p(9)*y(1);

% DFA
dy(10) = p(10)*y(2);

% D2BMF
dy(11) = p(11)*y(3);

% DaAnL
dy(12) = p(12)*y(4);

% DLA
dy(13) = p(13)*y(6);

% D2BL
dy(14) = p(14)*y(7);

end

```